

На рис. 2 (кривая 3) приведена также зависимость Q/Q^* от φ , где Q^* и Q — величины равновесного набухания неионизованных полиакриламидных гидрогелей и полученных из них щелочным гидролизом соответствующих ионизованных гидрогелей. Как известно, давление набухания в ионных сетках определяется суммой сеточного (для незаряженной сетки) и ионного давления [6]. Зависимость Q/Q^* от φ показывает, что вклад ионных факторов в суммарное давление набухания уменьшается на порядок при увеличении плотности сшивки гидрогелей, при этом во всем диапазоне изменения φ ионный вклад в 10–100 раз превосходит сеточный. Возможно, это указывает на повышение при росте концентрации АКМЦ роли «ловушечных» физических переплетений [9], которые начинают работать как эффективные узлы сшивки только при больших степенях набухания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. V. 1/Ed. by Mark H. F., Bikales N. M., Overberger Ch. G. N. Y., 1987. P. 783.
2. Буянов А. Л., Ревельская Л. Г., Нудыга Л. А., Петрова В. А., Плиско Е. А., Петропавловский Г. А., Лебедева М. Ф., Захаров С. К. А. с. 1481236 СССР // Б. И. 1989. № 19. С. 112.
3. Плиско Е. А., Петрова В. А., Нудыга Л. А., Петропавловский Г. А. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 8. С. 1857.
4. Sharp J. A., White A. G. // J. Chem. Soc. 1952, № 1. Р. 110.
5. Силинская И. Г., Буянов А. Л., Ревельская Л. Г., Каллистов О. В., Петропавловский Г. А., Сидорович А. В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров». Звенигород, 1988. С. 174.
6. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 672.
7. Hasa J., Ilavsky M., Dušek K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 2. P. 252.
8. Oppermann W., Rose S., Rehage G. // Brit. Polymer J. 1985. V. 17. № 2. P. 175.
9. Dušek K., Prins W. // Advances Polymer Sci. 1969. V. 6. P. 7.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.12.88

УДК 541.64:539.3

© 1989 О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева, Н. Б. Гальперина,
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

МЕХАНИЗМ ФИБРИЛЛОБРАЗОВАНИЯ В КРЕЙЗАХ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

На основании экспериментальных данных, полученных методом жидкостного проникания с использованием теоретических моделей Пуазейля и Дарси – Хашпеля рассчитаны параметры пористой структуры полимеров, деформированных в жидких адсорбционно-активных средах под действием постоянной нагрузки. Переход полимера в фибрillизованное состояние внутри крейзов происходит по механизму вытяжки фибрill без их заметной ползучести. Рассмотрены отличительные особенности механизма вытяжки фибрill, характеризующиеся уменьшением средней естественной степени вытяжки в процессе деформирования полимера.

Макроскопическое удлинение полимера при его деформировании по механизму крейзинга может быть достигнуто тремя принципиально различными путями. Во-первых, путем вытягивания фибрill из неориентированного материала стенок крейзов, аналогично механизму образования шейки, обычно наблюдаемому при растяжении полимеров на воздухе. Этот механизм определяют как механизм вытяжки фибрill. Истинная

деформация полимера, реализуемая при этом в фибрillах крейза (как и в шейке), характеризует его естественную степень вытяжки, которая должна оставаться постоянной до тех пор, пока вся рабочая часть образца не перейдет в фибрillизованный материал.

Во-вторых, возникшие фибрillы в крейзах могут под действием нагрузки сами подвергаться пластической деформации. Реализацию данного механизма можно представить как ориентационное упрочнение фибрill, по аналогии с ориентационным упрочнением в шейке. Назовем этот механизм механизмом пластической деформации фибрill.

И наконец, в-третьих, деформирование фибрill может осуществляться путем обратимой высокоэластической деформации фибрill, т. е. по механизму ползучести фибрill.

Предположения относительно механизма образования фибрill в крейзах при деформировании полимеров в жидких средах довольно противоречивы. Так, в работах [1, 2] считают, что в присутствии жидкой среды предпочтителен механизм ползучести фибрill. Вместе с тем на основании близких величин естественной степени вытяжки, определенных для фибрill в крейзах и для шейки, реализуемой при деформировании полимера на воздухе, утверждается механизм вытяжки фибрill [3, 4].

Естественно ожидать, что определение структурных параметров крейзов и их эволюции в процессе деформирования поможет в решении вопроса о механизме образования фибрill в крейзах, возникающих при деформировании полимеров в жидких средах, что и явилось целью настоящей работы.

Исследовали пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 50 мкм. Вытяжку образцов с размерами рабочей части 40×50 мм осуществляли в адсорбционно-активной среде (ААС) *n*-гексаноле под действием постоянной нагрузки 17,85 МПа. Деформированный образец с фиксированными размерами, т. е. в изометрических условиях, без удаления жидкой среды закрепляли в ячейку для исследования жидкостного проницания под действием градиента давления 0,5 МПа. Изменение объема образца в процессе его растяжения фиксировали по изменению расстояния между предварительно нанесенными на образец метками на проекторе с восьмикратным увеличением и на оптиметре ИЗВ-2. Проницаемость жидкостей через деформированные пленки изучали на примере продавливания под давлением *n*-гексанола, т. е. именно той жидкости, в которой осуществляли вытяжку полимера, сразу же после растяжения. Структурные параметры рассчитывали в рамках модели Пуазейля и Хаппеля [5]. Плотность крейзов определяли подсчетом их количества на 1 мм длины образца в оптическом микроскопе. Все измерения проводили при 20°.

Для изучения структуры крейзов, возникающих при деформировании полимеров в жидких средах, важно иметь метод, позволяющий исследовать нативную структуру крейза, т. е. структуру максимально приближенную к той, что возникает в полимере в процессе его деформирования. Это означает, что исследования следует проводить в условиях отсутствия усадки полимера и без удаления жидкой среды из объема полимера. Именно таким методом является жидкостное проницание под действием градиента давления, эффективность использования которого для изучения структуры крейзов была показана в работе [5].

Для количественной оценки структурных изменений, происходящих в полимере в процессе его вытяжки в ААС, воспользуемся теоретическими моделями и соответствующими уравнениями Пуазейля и Дарси – Хаппеля, применимость которых обоснована в работе [5]. Эти теоретические модели позволяют рассчитать такие параметры высокодисперсной пористой структуры крейзов, как средний диаметр фибрill D_f и средний эффективный диаметр пор D_n , а также среднее количество пор на единицу поверхности образца n . В работе [5] было высказано предположение, что величина удельного количества пор может быть некоторой эквивалентной характеристики как радиуса пор, так и гибкости фибрill, их способности образовывать коагуляционные контакты.

Прежде чем перейти к описанию основных результатов измерения величин D_f , D_n и n в процессе вытяжки полимера, остановимся на некоторых предварительных, но необходимых экспериментах, характеризующих развитие крейзов, а именно: на изменении объема образца при растяжении в жидких средах и на кинетике накопления крейзов.

Изменение приращения свободного объема полимера в процессе его деформирования в ААС измеряли не только для получения такой величи-

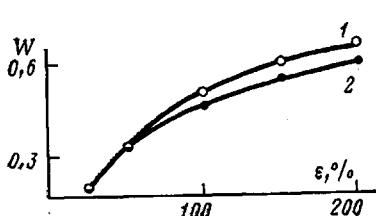


Рис. 1

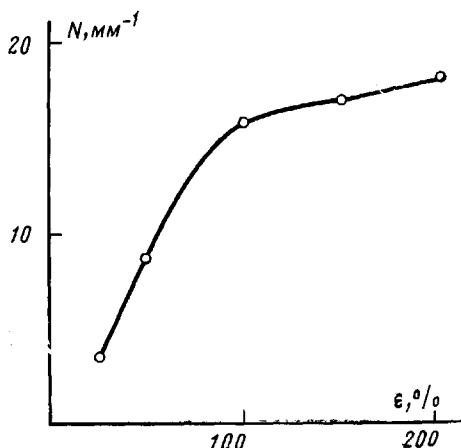


Рис. 3

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость пористости W ПЭТФ, деформированного в n -гексаноле при постоянной нагрузке от степени вытяжки ϵ : 1 — теоретическая кривая, 2 — экспериментальная

Рис. 2. Зависимость среднего количества крейзов на единицу длины N образца ПЭТФ, деформированного в n -гексаноле при постоянной нагрузке от степени вытяжки ϵ

Рис. 3. Зависимость среднего эффективного диаметра пор D в крейзах ПЭТФ, деформированного в n -гексаноле при постоянной нагрузке от степени вытяжки ϵ

ны как общая пористость материала, необходимая для расчета диаметра пор и их удельного количества, но и для характеристики самого процесса крейзинга. В идеальном случае крейзинг рассматривается как такой вид пластической деформации, при котором не происходит сужения образца, и вытяжка, таким образом, осуществляется с увеличением объема микропустот.

На рис. 1 приведены зависимости теоретически рассчитанных и экспериментально определенных значений общей пористости ПЭТФ от степени его вытяжки в n -гексаноле. Хорошо видно, что увеличение степени вытяжки полимера приводит к возрастанию объема возникающей пористой структуры. Следует отметить, что теоретическая и экспериментальная кривые, отражающие изменение объема в процессе вытяжки, отнесенные к общему объему образца, во всем интервале степеней удлинения имеют близкие значения, а при малых деформациях практически совпадают. Это свидетельствует о том, что в данных условиях в системе реализуется механизм тотального крейзинга, а следовательно, для описания данного процесса могут быть успешно использованы структурные модели крейзов, представленные в работах [6, 7].

Согласно развивающемуся в последнее время локально-критическому подходу в описании крейзинга аморфных стеклообразных полимеров [8–10], накопление крейзов в зависимости от степени растяжения является отражением исходной дефектности полимера и статистических закономерностей роста крейзов. На рис. 2 показана зависимость плотности крейзов от степени растяжения ПЭТФ, деформированного в n -гексаноле под действием постоянной нагрузки. Интересной особенностью приведенных результатов является резкое нарастание количества крейзов вплоть до 100% удлинения, хотя ранее [10] было показано, что количество крейзов для ПЭТФ, деформированного в ААС, практически перестает увеличиваться после 20% деформации. Это расхождение следует объяснять различной геометрией исходных полимерных пленок. Дело в том, что прежде исследования проводили на узких образцах с размерами рабочей части 22×6 мм, в то

время как в данной работе рабочая часть полимерной пленки составляла 40×50 мм, т. е. использовались более широкие образцы.

Анализируя зависимости количества крейзов от исходной толщины пленок [11, 12] можно заключить, что количество возникающих крейзов является функцией не только исходной дефектности полимера, но и скорости роста крейзов, следовательно, и времени пребывания образца под нагрузкой и расстояния, которое проходит крейз в процессе его роста, т. е. толщины и ширины пленки. Увеличение ширины образцов при прочих равных условиях деформирования и при одинаковой скорости роста крейзов способствует увеличению времени, требуемого для прорастания единичного крейза или их ансамбля через все поперечное сечение пленки, что приведет к смещению накопления крейзов в сторону больших деформаций. Таким образом, общая картина крейзинга для образцов данной геометрии такова, что вплоть до высоких степеней вытяжки большой вклад вносят крейзы, еще не проросшие через все поперечное сечение образца.

Перейдем к рассмотрению структурных параметров, полученных по экспериментальным данным методом жидкостного проникания под действием градиента давления. На рис. 3 представлены вычисленные по уравнению Пуазейля зависимости среднего эффективного диаметра пор в крейзах, возникающих в процессе деформирования ПЭТФ в ААС, от степени вытяжки полимера. Видно, что на начальном этапе деформирования средний эффективный диаметр пор уменьшается. При дальнейшей деформации ($<150\%$) средний эффективный диаметр пор практически не меняется, а если и наблюдается некоторая тенденция к его уменьшению, то она практически соизмерима с ошибкой эксперимента. Наконец, в области высоких значений деформации ($>150\%$) вновь наблюдается уменьшение диаметра пор.

Чтобы проанализировать, какому механизму вытяжки соответствуют такие изменения структурных параметров D_n , напомним охарактеризованные в работе [5] основные уравнения, связывающие между собой параметры пористой структуры крейзов

$$\varphi = 1/\lambda \quad (1)$$

$$\frac{D_n^2}{D_\Phi^2} = \lambda - 1, \quad (2)$$

где φ — объемная доля фибрилл в крейзе, λ — естественная степень вытяжки полимера в фибрillах.

Если вытяжка полимера осуществляется при сохранении постоянного диаметра фибрилл, то это, несомненно, означает, что переход полимера в фибрillизованное состояние внутри крейзов проходит по механизму вытяжки фибрилл без их заметной ползучести. Из приведенных уравнений следует, что при постоянном значении естественной степени вытяжки D_n также должен быть постоянной величиной и не меняться в зависимости от степени вытяжки. Очевидно, что близкая к этой ситуации реализуется при деформировании ПЭТФ в среде *n*-гексанола в области деформаций от 50 до 150%. Однако при деформировании полимера в жидких средах по механизму вытяжки фибрилл можно ожидать не только сохранения постоянного значения естественной степени вытяжки полимера в фибрillах, но и ее уменьшения при увеличении степени растяжения полимера. Это может происходить в силу следующих причин. При более детальном рассмотрении структуры крейзов необходимо учитывать появление в крейзе сердцевины (*mid-rib*) с более высокой степенью вытяжки в фибрillах из-за наличия реализуемого в вершине растущего крейза более высокого напряжения [13]. В такой модели фибриллы не постоянны по сечению и имеют в середине крейза более узкую часть. Величина среднего эффективного диаметра фибрилл будет определяться соотношением растущих и уже проросших через все поперечное сечение образца крейзов. Исходя из приве-

денной на рис. 2 кинетики накопления крейзов, можно ожидать, что данное соотношение должно постепенно уменьшаться по мере протекания процесса деформирования. В результате несколько уменьшается средняя естественная степень вытяжки фибриллы в крейзе, и, как следствие, увеличивается D_{ϕ} .

Другая возможная причина уменьшения λ при вытяжке вытекает из рассмотрения статистических закономерностей развития крейзов при деформировании полимеров в ААС. Процесс зарождения крейзов осуществляется на имеющихся в исходном полимере дефектах и характеризуется определенной кинетикой накопления, т. е. при деформировании в процессе зарождения крейзов последовательно включаются вначале наиболее опасные, а затем и менее опасные дефекты. Это приводит к тому, что скорости роста крейзов значительно различаются [14]. В зависимости от условий деформирования было построено распределение по скоростям роста крейзов. На начальных этапах растяжения вытяжка в основном происходит за счет самых быстрорастущих крейзов. В работе [15] при исследовании естественной степени вытяжки большого числа крейзов, возникающих при деформировании ПЭТФ в ААС на 100%, также было установлено, что отдельные крейзы имеют различную естественную степень вытяжки, т. е. деформирование полимера до определенных степеней вытяжки обусловливает наличие некоторого распределения по λ . Не обсуждая в настоящей работе причины возникновения распределения по λ , отметим лишь, что для самых быстрорастущих крейзов, возникающих на начальных этапах деформирования, характерны и более высокие значения λ . Таким образом, из рассмотрения статистических закономерностей развития крейзов можно ожидать уменьшения среднего значения λ по мере увеличения степени вытяжки полимера за счет уменьшения вклада в общую деформацию крейзов с высокими значениями λ .

Итак, специфика крейзинга такова, что деформирование по механизму вытяжки фибрилл может осуществляться не только при постоянном значении средней λ , но и при ее уменьшении. Это означает, что в процессе растяжения возрастают φ и D_{ϕ} . При этом, согласно формулам (1) и (2), объемная доля пустот и средний эффективный диаметр пор должны уменьшаться. Очевидно, что данная ситуация и представлена на рис. 3, когда средний эффективный диаметр пор заметно уменьшается в области малых деформаций.

При деформировании полимера по механизму пластической деформации фибрилл или по механизму их ползучести λ должна увеличиваться, φ и D_{ϕ} уменьшаться, а D_{α} в соответствии с этим должен возрастать, что явно не согласуется с изменениями параметров пористой структуры, приведенными на рис. 3. Следовательно, можно считать, что при деформировании ПЭТФ в ААС эти механизмы образования фибрилл в таких условиях не реализуются.

Как было показано в работе [5], используя модель Дарси – Хаппеля, из данных жидкостного проницания под действием градиента давления можно определить D_{ϕ} . Однако для вычисления данной величины необходимо знать значения φ или λ . В настоящее время мы располагаем лишь некоторыми средними значениями λ при 100%-ной вытяжке ПЭТФ в ААС. Полученное для этой степени вытяжки значение $D_{\phi}=16,2$ нм хорошо согласуется с величиной, вычисленной по формуле (2) из данных по среднему эффективному диаметру пор (по уравнению Пузейля). Это подтверждает согласованность уравнений, используемых для расчета структурных параметров крейзов. Значения D_{ϕ} и λ для других степеней вытяжки ПЭТФ в ААС отсутствуют, однако можно приблизительно оценить область их изменения, приняв постоянное значение $D_{\phi}=16,2$ нм. Расчет показал, что λ варьируется от 4,1 до 3,1 при изменении степени вытяжки от 50 до 150%. Это вполне разумные величины, находящиеся в хорошем соответствии с данными по распределению λ , приведенными в работе [9]. Очевидно, что

этот расчет является несколько приближенным из-за предположения $D_{\Phi} = \text{const}$, так как выше было показано, что полученное изменение значения D_a хорошо согласуется с увеличением D_{Φ} , что приведет к росту области изменения λ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kramer E. J. Environmental Cracking of Polymers. Develop. Polymer Fract. V. 3. L., 1979. P. 55.
2. Krenz H. A., Ast D. J., Kramer E. J. // Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 2198.
3. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 185.
4. Синевич Е. А., Быкова И. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 349.
5. Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Аржакова О. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
6. Волынский А. Л., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 785.
7. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
8. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 189.
9. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 189.
10. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 218.
11. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2192.
12. Волынский А. Л., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12.
13. Farrar N. R., Kramer E. J. // Polymer. 1981. V. 22. № 5. P. 691.
14. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 2149.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21.12.88

УДК 541(127+515+64):542.943

© 1989 В. А. Багрянский, Л. М. Пущаева, В. А. Толкачев

СВЯЗЬ РАЗМЕРА МОЛЕКУЛЫ МАТРИЦЫ С КИНЕТИКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

Изучена кинетика реакции присоединения молекуларного кислорода к радикалам в застеклованных веществах из гомологического ряда мономер — олигомер — полимер (производные ММА). Анализ зависимости скорости реакции от концентрации кислорода указал на применимость модели константы скорости, зависящей от времени, для реакций в мономере и полихроматической модели для реакций в полимере. Для олигомера с $M_n \sim 500$ наблюдается промежуточная, не удовлетворяющая обеим моделям, ситуация. Такое кинетическое поведение объяснено в предложении о влиянии неоднородности структуры стекла на транспорт кислорода. Увеличение размера неоднородности с ростом ММ вещества может приводить к наблюдаемой смене кинетического закона.

Среди проблем кинетики твердофазных химических реакций одной из наиболее существенных является проблема выявления причин их заторможенности, т. е. явления резкого замедления скорости реакции по ходу процесса (эту особенность также иногда называют кинетической остановкой или неэкспоненциальностью). Несмотря на достаточно большое количество работ, выполненных в этом направлении, микроскопическая модель явления до сих пор не построена. Среди возможных причин замедления