

ее увеличении. Из этих же данных следует также, что ПЭ и ПС не обладают адгезией к стеклосферам.

В заключение можно сделать вывод о том, что рассмотренный подход позволяет систематизировать поисковые исследования при изучении механических свойств композиционных материалов и способствует пониманию принципов их регулирования.

Авторы благодарят В. Г. Ошмяна за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нильсен Л. Е. Механические свойства полимеров и полимерных композитов. М., 1978. С. 310.
2. Theocaris P. S., Sideridis E. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 10. Р. 2997.
3. Spanoudakis T., Young R. T. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. № 2. Р. 487.
4. Дмитриенко А. В., Иванчев С. С., Гольдман А. Я., Демидова В. А., Литвинов И. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 72.
5. Тополкараев В. А., Товмасян Ю. М., Дубникова И. Л., Петросян А. И., Мешкова И. Н., Берлин А. А., Гамза Ю. П., Шилов В. В. // Механика композит. материалов. 1987. № 4. С. 616.
6. Кнунянц Н. А., Ляпунова М. А., Маневич Л. И., Ошмян В. Г., Шаулов А. Ю. // Механика композит. материалов. 1986. № 2. С. 231.
7. Kerner E. H. // Proc. Phys. Soc. B. 1956. V. 69. № 440. Р. 808.
8. Nielsen L. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1966. V. 10. № 1. Р. 97.
9. Dolarova-Švehlova V. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1982. V. 24. № 2. Р. 234.
10. Крагельский И. В., Виноградова И. Э. Коэффициенты трения. М., 1962. С. 230.
11. Шаулов А. Ю., Ляпунова М. А., Иванов Л. С., Владимиров Л. В. // Пласт. массы. 1988. № 7. С. 18.
12. Шаулов А. Ю., Ляпунова М. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 6. С. 1424.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию  
23.10.89

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. Л. М. Ярышева, Е. А. Шматок, Е. М. Уколова,  
Г. М. Луковкин, А. Л. Волынский, П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев

#### ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЛИЯНИЯ ЖИДКИХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КРЕЙЗИНГА

Проанализирована возможность использования критерия Гриффита для характеристики величины предела вынужденной эластичности при деформировании полимеров как на воздухе, так и в физически активных жидкостях средах. Влияние модуля упругости полимера на эффективность действия жидкостей сред для локализованного и делокализованного крейзинга связано с проявлением различных механизмов влияния жидкостей сред.

Деформирование полимеров в физически активных средах вызывает резкое снижение механической устойчивости полимерного материала по отношению к внешней нагрузке. Такие важные характеристики деформационно-прочностных свойств, как предел вынужденной эластичности  $\sigma_{v.e}$ , предел стационарного развития пластической деформации, разрывное напряжение и разрывная деформация, могут уменьшаться в значительной степени при деформации полимера в среде [1, 2]. Вместе с тем приведенные в работах [3–6] данные по выявлению механизма влияния жидкостей сред на деформацию в них стеклообразных и кристаллических полимеров позволили разделить физически активные жидкости на адсорбционно-активные (AAC) и пластифицирующие среды. В связи с этим

представляется необходимым рассмотреть и закономерности изменения механического поведения полимеров в жидких средах в зависимости от механизма влияния жидкых сред и реализуемого при этом локализованного и делокализованного крейзинга [7].

Исследовали промышленные пленки ПА-6, ПВХ, ПЭТФ, ПП, ПЭВП, ПК, а также пленки ПП, пластифицированные гексадеканом, пленки ПА-6, пластифицированные водой, глицерином и модифицированные оксипароматическим соединением, пленки ПВХ, содержащие низкомолекулярный пластификатор – диоктилфталат.

Деформирование осуществляли на воздухе и в жидких средах на динамометре «Инстрон» со скоростью растяжения 5 мм/мин. Размеры рабочей части образца 6×22 мм. Исследование механических характеристик полимеров на воздухе и в физически активных жидких средах осуществляли путем определения  $\sigma_{v,z}$  или относительного изменения предела вынужденной эластичности, характеризующего эффективность действия жидких сред  $A$  и определяемого как  $(\sigma_{v,z}^{cp} - \sigma_{v,z})/\sigma_{v,z}$ , где  $\sigma_{v,z}^{cp}$  и

$\sigma_{v,z}$  – пределы вынужденной эластичности при деформировании полимеров соответственно на воздухе и в среде. Если на динамометрической кривой растяжения нет четко выраженного предела вынужденной эластичности, для расчета  $A$  использовали напряжение в точке отклонения от начального прямолинейного участка. Поверхностное натяжение полимера на границе с жидкой средой вычисляли по методу Венгтат–Оуэнса [8].

В последнее время крейзинг аморфных стеклообразных полимеров в ААС был описан в терминах структурного превращения исходного материала как локально-критическое явление, зарождающееся и развивающееся на его дефектах, как привнесенных в него в предыстории, так и возникающих в нем флуктуационным путем вследствие пребывания материала под механической нагрузкой [9]. Этот подход позволил использовать для анализа количества крейзов, возникающих при деформировании стеклообразных полимеров в физически активных средах, критерий Гриффита, который устанавливает взаимосвязь между напряжением деформирования, модулем, поверхностной энергией полимера и «опасностью» критического дефекта, определяемой его эффективным размером [10].

Важным вопросом в механике полимеров в жидких средах является выявление взаимосвязи между  $\sigma_{v,z}^{cp}$  и процессами зарождения и развития крейзов. Зарождение крейзов начинается в области, предшествующей  $\sigma_{v,z}^{cp}$ , а область  $\sigma_{v,z}^{cp}$  соответствует прорастанию наиболее быстрорастущих крейзов или их ансамбля через попечное сечение образца. В данном случае развитие крейзов напоминает распространение шейки, возникающей при деформировании аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров на воздухе. Это означает, что при деформировании полимеров как на воздухе, так и в ААС  $\sigma_{v,z}$  оказывается связанным с процессами зарождения и развития локальных микрообластей с измененной структурой материала (шейка или крейз).

Взаимосвязь  $\sigma_{v,z}$  со скоростью развития крейзов при деформировании полимеров в ААС подтверждается анализом влияния вязкости среды и формфактора деформируемого образца на  $\sigma_{v,z}^{cp}$  [2]. Вместе с тем при исследовании механического поведения широкого круга полимеров в жидкых средах влияние на  $\sigma_{v,z}$ , очевидно, должны оказывать критические условия потери механической устойчивости полимера. Поскольку критические условия зарождения крейзов определяются критерием Гриффита, можно предположить определенную связь между  $\sigma_{v,z}$  и параметрами, входящими в это уравнение, в частности модулем упругости полимера  $E$  и величиной его поверхностной энергии  $\gamma$ .

Ранее [11] была показана согласованность изменения  $\sigma_{v,z}$  с величиной поверхностной энергии на границе полимер – среда в соответствии с критерием Гриффита при деформировании ПС и ПЭТФ в ААС. Однако от-

существуют данные об общности этих закономерностей для широкого круга полимеров и их сопоставимости при деформировании полимеров как в физически активных средах, так и на воздухе. В работе [11] возможно было провести анализ изменения  $\sigma_{\text{в.з}}$  только в соответствии с  $\gamma$ , так как  $E$  при деформировании ПС в используемых ААС не меняется. При анализе механического поведения широкого круга полимеров необходимо учитывать оба параметра, входящие в уравнение Гриффита, т. е.  $\gamma$  и  $E$ .

На рис. 1 представлена зависимость  $\sigma_{\text{в.з}}$ , реализуемого при деформировании различных полимерных пленок близких толщин с одинаковой скоростью растяжения как на воздухе, так и в ААС, от исходных характеристик полимеров, таких, как  $E$  и  $\gamma$ . В качестве ААС для полимеров использовали спирты, углеводороды и кетоны с близкими значениями вязкости, что позволяет ожидать не слишком больших различий в кинетике развития крейзов. Из данных на рис. 1 видно, что существует линейная зависимость между  $\sigma_{\text{в.з}}$  и параметрами, входящими в уравнение Гриффита  $\sqrt{E}\gamma$ . Это подтверждает предположение о том, что величина  $\sigma_{\text{в.з}}$  определяется не только кинетикой развития пластической деформации, но и связана с локальными условиями потери механической устойчивости материала.

Следует отметить, что при деформировании исследуемых полимеров на воздухе  $\gamma$  меняется в меньшей степени  $((30-47) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м})$ , чем  $E$  ( $360-1400 \text{ МПа}$ ), в то время как деформирование в ААС сопровождается резким снижением  $\gamma ((4-10) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м})$ , что, как видно из данных рис. 1, приводит к резкому уменьшению  $\sigma_{\text{в.з}}$ , при этом следует учесть, что  $E$  при деформировании в ААС имеет те же значения, что и на воздухе.

Полученные результаты позволяют говорить об общности процессов зарождения и развития локальных зон деформации на воздухе и в ААС. Это представляется достаточно важным как с точки зрения подтверждения правильности локально-критического подхода к описанию  $\sigma_{\text{в.з}}$ , так и с точки зрения обоснованности выбора локально-критического условия.

Учитывая то, что  $\gamma$  полимеров на границе со средой претерпевает меньшие изменения, чем  $E$ , анализ изменения  $A$  для полимеров различной природы проведем в зависимости от их модуля. На рис. 2 (светлые точки) представлена зависимость  $A$  от величины  $E$  для ряда пластифицированных и непластифицированных полимеров применительно к тем случаям, когда их деформирование в ААС сопровождается образованием четко различимых крейзов известной структуры. Хорошо видно, что  $A$  возрастает с увеличением  $E$ .

Полученный результат еще раз подтверждает положение о том, что величина  $A$  в случае классического крейзинга связана с ростом индивидуальных крейзов. Действительно, с одной стороны,  $E$  и  $\sigma_{\text{в.з}}$  характеризуют способность полимера накапливать механическую энергию; как правило, эти характеристики связаны: чем больше  $E$ , тем выше  $\sigma_{\text{в.з}}$ . С другой стороны, наличие  $\sigma_{\text{в.з}}$  свидетельствует о начале процесса неупругой деформации, или в нашем случае падение напряжения, как было отмечено выше, связано с прорастанием крейзов через материал. Следовательно, чем больше  $E$ , а значит, и  $\sigma_{\text{в.з}}$  материала, тем выше напряжение, при котором осуществляется прорастание крейзов. В свою очередь, чем больше скорость растущих крейзов, тем, очевидно, сильнее будет спад напряжения в результате их роста, и, следовательно, выше  $A$  в том виде, как эта величина была определена ранее. В данном случае ААС действует на полимер по поверхностно-адсорбционному механизму, и скорость развития крейзов определяется величиной прикладываемого напряжения и скоростью транспорта жидкости в вершины крейзов.

Принципиально по-другому выглядит зависимость  $A$  от  $E$  для непластифицированных и пластифицированных полимеров, которые деформируются по механизму делокализованного крейзинга (рис. 2, темные точки). Видно что  $A$  падает с увеличением  $E$ . Подробнее вид делокали-

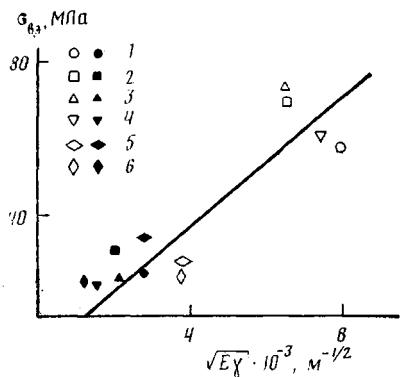


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\sigma_{B3}$  от  $\sqrt{E_\gamma}$  при деформировании ПЭТФ (1), ПК (2), ПА-6 (3), ПВХ (4), ПП (5) и ПЭВП (6) на воздухе (светлые точки) и в ААС (темные точки)

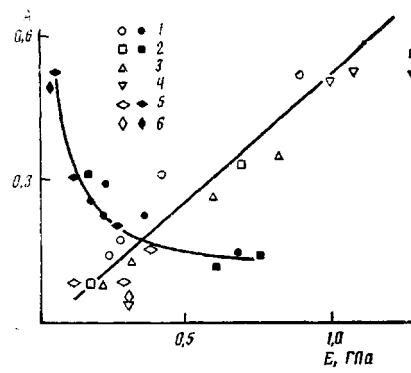


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффективности действия физически активных сред  $A$  от модуля упругости  $E$  для различных полимеров при деформировании по механизмам классического локализованного крейзинга (светлые точки) и делокализованного крейзинга (темные точки): 1 – ПА-6 и ПА-6 различного влагосодержания; 2 – ПА-6, пластифицированный глицерином; 3 – ПА-6, модифицированный оксиароматическим соединением; 4 – ПВХ и ПВХ, пластифицированный диоктилфталатом; 5 – ПП и ПП, пластифицированный гексадеканом; 6 – ПЭВП

зованного крейзинга был рассмотрен ранее [7], а здесь отметим его главную особенность. В этом случае при деформировании полимера в среде не удается обнаружить объемно локализованных зон с высокой степенью деформации – крейзов. Проникновение жидкости в деформируемый полимер происходит через всю поверхность образца, контактирующую с жидкостью, с образованием диффузационного фронта. В определенном смысле этот вид деформации сближается с процессом увеличения набухаемости каучуков в совместимых жидкостях под действием растягивающих напряжений [12].

Ранее было показано, что этот вид крейзинга может быть реализован при пластификации аморфных и кристаллических полимеров, деформируемых в физически активных средах различной природы или при создании в полимере особой кристаллической структуры [7]. В последнем случае делокализованный крейзинг может быть реализован при деформировании полимера как в объемно набухающей среде, так и в ААС.

Как было отмечено в работе [7], одним из наиболее характерных отличий этого вида крейзинга является изменение механизма проникновения активной жидкости в деформируемый полимер. В то время как классический крейзинг характеризуется вязким течением окружающей жидкости через систему взаимосвязанных пор в структуре крейза, при делокализованном крейзинге механизм транспорта окружающей жидкости в объем полимера приближается к диффузионному.

Если рассмотреть с этой точки зрения данные рис. 2, становится понятным столь сильное различие в зависимостях  $A$  от  $E$  для крейзинга двух видов. Действительно, в самом общем случае, чем ниже  $E$ , тем сильнее ослаблено межмолекулярное взаимодействие и тем выше в нем доля свободного объема. В то же время взаимосвязь скорости диффузионных процессов с величиной свободного объема материала общеизвестна [13]. Таким образом, поскольку  $A$  при делокализованном крейзинге в полимере связана с диффузией жидкости в его объем, то она должна падать с ростом  $E$ , что и наблюдается экспериментально (рис. 2, темные точки).

Итак, характер изменения механического поведения полимеров в ААС не противоречит концепции локально-критического подхода, а эффектив-

ность действия физически активных сред определяется механизмом их транспорта в полимер, что приводит к реализации локализованного и дезлокализованного крейзинга.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973, V. 7. P. 1.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 185 с.
3. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Уколова Е. М., Козлова О. В., Вагина Т. М., Кечекьян А. С., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2614.
4. Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Уколова Е. М., Краснянский А. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1647.
5. Шматок Е. А., Козлова О. В., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1428.
6. Шматок Е. А., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1764.
7. Волынский А. Л., Уколова Е. М., Шматок Е. А., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 000.
8. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 416 с.
9. Луковкин Г. М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1987.
10. Ярышева Л. М., Чернов И. В., Кабалькова Л. Ю., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1544.
11. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1383.
12. Уколова Е. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 191 с.
13. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27.10.89

УДК 541.64:539.2:547.343.2

© 1990 г. А. Н. Якунин, А. Н. Озерин, С. Г. Прутченко,  
В. А. Аулов, Н. И. Иванчева, О. В. Смольянова,  
Л. Л. Спевак, Н. Ф. Бакеев

#### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ В СОПОЛИМЕРЕ ЭТИЛЕНА С ЭТИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах, ИК-спектроскопии и РТЛ проведено сравнительное изучение строения аморфных областей в сополимере этилена с небольшим содержанием (~0,3 мол.%) этилакриловой кислоты и в гомополимере этилена. Боковые ответвления сополимера локализованы в аморфных областях, средняя плотность которых совпадает с плотностью аморфных областей гомополимера. Боковые ответвления агрегированы, что указывает на гетерогенность строения аморфных областей сополимера.

В работе [1] было показано, что одноосная ориентационная вытяжка сополимера этилена с акриловой кислотой в области температур деформации, обеспечивающей достижение предельной эффективной кратности вытяжки, носит явно выраженный неоднородный характер. Одной из возможных причин, приводящих к неоднородности деформации сополимера, может являться специфика строения аморфных областей материала.

Проведенные исследования ряда синтезированных [2, 3] сополимеров этилена с полярными винильными мономерами (акриловой, этил- и пропилакриловыми кислотами), содержащими ~0,3 мол.% боковых ответвлений, не обнаружили отличий в деформационном поведении, а также в основных физико-механических свойствах и в структурных характеристиках образцов, поэтому выбор сополимера этилена с тем или иным