8. *De Vries A.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 63. № 2. P. 215.
9. *Billard J., Dubois J. C., Vaucher C., Levelut A. M.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 66. № 1. P. 115.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
08.07.91

УДК 541.64:532(2+3)

© 1992 г. Л. М. Ярышева, А. А. Миронова, О. В. Аржакова, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ КРЕЙЗОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

Высокодисперсная структура крейзов, возникающая при деформировании стеклообразных аморфных полимеров в адсорбционно-активных средах, является лабильной и в условиях релаксации напряжения неустойчивой во времени. Перестройки внутренней структуры крейзов, проявляющиеся в изменении параметров пористой структуры, реализуются при наличии достаточной гибкости фибрилл, соединяющих противоположные стенки крейзов. Гибкость фибрилл определяют длина, задаваемая плотностью крейзов и степенью вытяжки образца, а также их жесткость, зависящая от модуля упругости и уровня напряжения, действующего на фибриллу.

Крейзинг является одним из видов пластической деформации стеклообразных и кристаллических полимеров и может быть легко реализован при их вытяжке в адсорбционно-активных жидких средах (ААС). Его характерная особенность состоит в том, что деформация происходит в локальных зонах, называемых крейзами, и физико-механические свойства полимеров в процессе вытяжки определяются процессами их зарождения и развития [1, 2]. Внутренними элементами структуры крейзов являются фибриллы ориентированного полимера, соединяющие противоположные стенки крейзов, и разделяющие их пустоты.

Диаметр отдельных фибрилл $D_ф$ и пустот $D_п$ в крейзах составляет десятки ангстрем, что позволяет говорить о переходе полимера в новое высокодисперсное состояние, характеризующееся высокоразвитой поверхностью. В связи с этим очевидно, что пористая высокодисперсная структура крейзов — эти типичная коллоидная система, которая во многом определяется не только условиями ее зарождения, но и устойчивостью во времени.

Цель данной работы — исследования измерения во времени структуры крейзов, возникающих при деформировании полимеров в ААС.

Для исследования структуры крейзов использовали пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 50 и 150 мкм. Размеры рабочей части образцов 38×93 мм, скорость деформирования 50,8 мм/мин. Структуру деформированных в ААС пленок ПЭТФ изучали методом жидкостного проницания под действием градиента давления 0,5 МПа в мембранной ячейке ФМ02. Одну и ту же жидкость (нормальный гексиловый спирт) использовали как для деформирования полимера, так и для измерения проницаемости. Пористость полимера, деформированного в ААС, определяли измерением приращения объема образца в процессе вытяжки

Зависимость плотности возникающих крейзов от исходной толщины ПЭТФ-пленок и условий деформирования

Условия деформирования	Толщина исходной пленки, мкм	Количество возникающих крейзов на 1 мм длины образца
Без предварительного зарождения	50 150	330 450
С предварительным зарождением	150	800

с помощью оптиметра ИЗВ-2 и проектора с восьмикратным увеличением. Расчет параметров внутренней структуры крейзов, а именно диаметра фибрилл $D_ф$ и диаметра пустот $D_п$, соответствующего расстоянию между фибриллами, проводили по уравнениям Пуазейля и Дарси — Хаппеля [3]. Естественную степень вытяжки полимера в ААС, которую использовали в расчетах $D_ф$, принимали равной естественной степени вытяжки при деформировании полимеров на воздухе и определяли нанесением меток. Она составила 3,9.

Исследования устойчивости структуры крейзов во времени проводили на трех сериях образцов ПЭТФ, одинаковым образом деформированных в ААС с постоянной скоростью растяжения до 50% и различающихся лишь условиями релаксации напряжения.

В первой серии экспериментов исследовали структуру образцов с фиксированными после вытяжки размерами по всей плоскости пленки путем их закрепления в круговую рамку. Такие образцы будем называть закрепленными в плоскости. Для второй серии образцов их размеры после вытяжки фиксировали лишь в направлении оси вытяжки, т. е. образцы находились в изометрических условиях. И наконец, в третьей серии исследовали образцы, полностью освобожденные из зажимов вытяжного устройства, т. е. находящиеся в свободном состоянии.

Для изучения структуры крейзов был выбран метод проницания жидкости под действием градиента давления через пленки деформированного в ААС полимера. Этот метод позволяет характеризовать структурные параметры крейзов непосредственно в ААС. Кроме того, время, прошедшее от момента вытяжки полимера до получения характеристики его структуры может составлять не более 10 мин.

Рассмотрим вначале изменение со временем проницаемости, пористости и рассчитанных на их основании по уравнениям Пуазейля и Дарси — Хаппеля эффективных диаметров пор $D_п$ и фибрилл $D_ф$ в крейзах для образцов ПЭТФ, деформированных в ААС и закрепленных в плоскости пленки. Можно было ожидать, что предотвращение усадки деформированных образцов и ограничение подвижности фибрилл в плоскости пленки приведет к фиксации структуры крейзов во времени, а следовательно, и к неизменным значениям пористости и проницаемости через деформированные образцы.

Однако, согласно данным, представленным на рис. 1, в зависимости от толщины пленок исходного полимера и условий его деформирования можно наблюдать как постоянство, так и изменение проницаемости во времени через пленки деформированного полимера. Использование ПЭТФ-пленок разных толщин обусловлено тем, что при их деформировании в ААС с постоянной скоростью вытяжки можно получить образцы с различной плотностью крейзов. Увеличение исходной толщины пленок сопровождается возрастанием количества возникающих крейзов [4, 5]. Однако различное число крейзов можно реализовать и для полимерных пленок одинаковой толщины, деформированных в одних и тех же условиях, влияя на условия их зарождения.

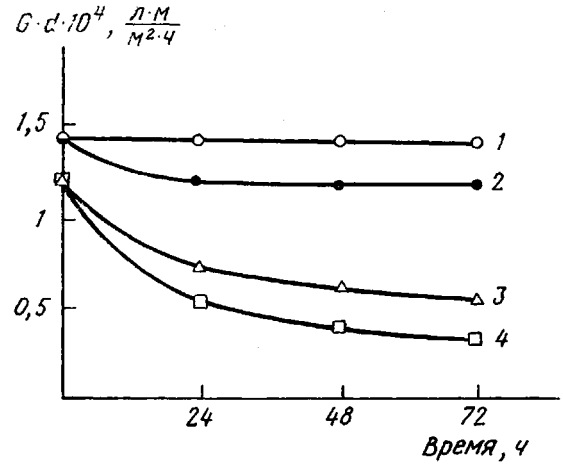

Рис. 1. Изменение характеристической проницаемости $G \cdot d$ *н*-гексанола во времени через пленки ПЭТФ, деформированные в *н*-гексаноле на 50%. Здесь и на рис. 2: *1, 1'* – пленки ПЭТФ толщиной 150 мкм, закрепленные в плоскости, с предварительным зарождением крейзов; *2, 2'* – пленки ПЭТФ толщиной 150 мкм, закрепленные в плоскости; *3, 3'* – пленки ПЭТФ толщиной 50 мкм, закрепленные в плоскости; *4, 4'* – пленки ПЭТФ толщиной 50 мкм, находящиеся в изометрических условиях

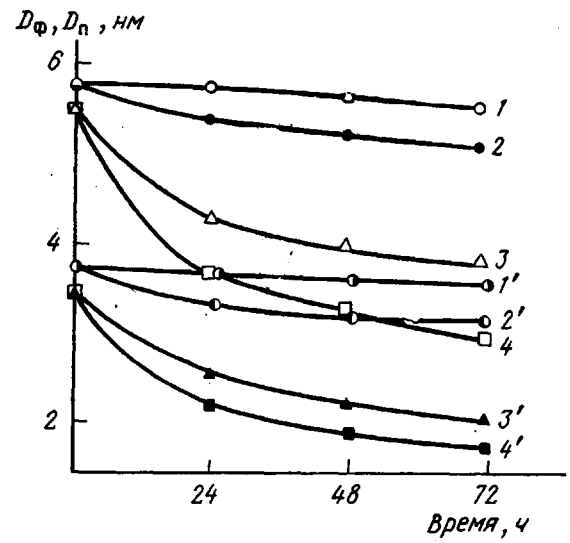

Рис. 2. Изменение диаметра пор $D_п$ (*1–4*) и фибрилл $D_ф$ (*1'–4'*)

Резкое увеличение количества возникающих крейзов наблюдается при так называемом предварительном зарождении крейзов, которое было проведено путем деформирования пленок ПЭТФ на воздухе на 2%, т. е. до деформации, соответствующей пределу вынужденной эластичности, и выдерживания деформированных образцов в этих условиях в течение 1 ч. Характеристика деформированных в ААС образцов по плотности возникающих крейзов в зависимости от условий деформирования и толщины исходных пленок представлена в таблице.

Для пленок ПЭТФ толщиной 150 мкм, деформированных в ААС в условиях предварительного зарождения крейзов (т. е. зарождения максималь-

ного числа крейзов), проницаемость жидкости, как и ожидалось, постоянна во времени (рис. 1, прямая *1*). В то же время для пленок ПЭТФ той же толщины, деформированных в ААС, но без предварительного зарождения крейзов (т. е. число возникающих крейзов меньше), наблюдается уменьшение проницаемости при увеличении времени выдерживания образца после вытяжки (рис. 1, кривая *2*).

Еще более заметно снижение проницаемости со временем через пленки ПЭТФ меньшей толщины (50 мкм), деформированные в ААС в тех же условиях без предварительного зарождения крейзов (рис. 1, кривая *3*). В этом случае количество возникающих крейзов составляет меньшую величину, равную 330.

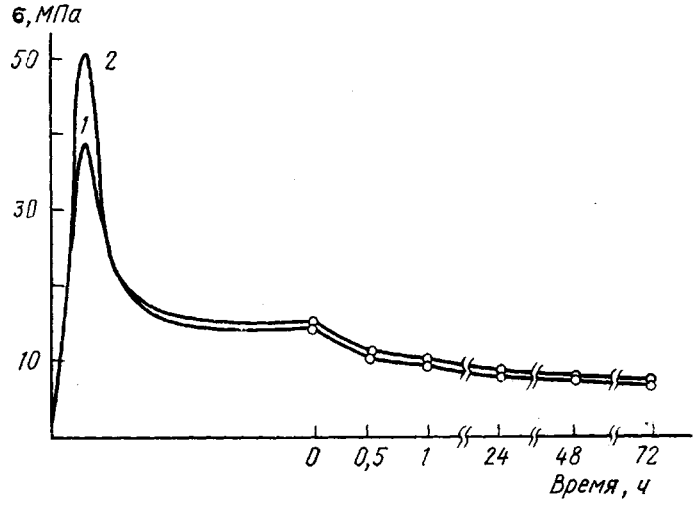

Рис. 3. Кривые релаксации напряжения для пленок ПЭТФ толщиной 50 (*1*) и 150 мкм (*2*)

Следует заметить, что во всех случаях пористость исследуемых образцов остается постоянной во времени. Поэтому снижение проницаемости жидкости через пленки, деформированные в ААС, разумно отнести к перестройке внутренней структуры крейзов. Если деформирование пленок толщиной 150 мкм осуществляется в условиях возникновения большого числа крейзов, т. е. с их предварительным зарождением, то проницаемость среды через такие образцы постоянна во времени. Это соответствует неизменности структуры крейзов, о чем свидетельствует постоянство параметров $D_п$ и $D_ф$ (рис. 2, прямые *1*, *1'*). Для тех же образцов ПЭТФ, но деформированных без предварительного зарождения крейзов, снижение проницаемости во времени соответствует эквивалентному снижению $D_п$ и $D_ф$, как это представлено на рис. 2 (кривые *2*, *2'*), т. е. характер изменения структуры крейзов связан с плотностью возникающих крейзов, и в тех случаях, где количество крейзов ниже, их структура менее стабильна во времени. Этому не противоречит изменение структурных параметров крейзов в зависимости от исходной толщины деформируемых образцов. Уменьшение исходной толщины деформируемых в ААС пленок ПЭТФ от 150 до 50 мкм приводит к более ярко выраженным изменениям структуры крейзов во времени (рис. 2, кривые *3*, *3'* и *4*, *4'*) в соответствии с тем, что в более тонких пленках возникает меньшее количество крейзов.

Изменение проницаемости в зависимости от времени выдерживания образцов наблюдается и для пленок, деформированных в тех же условиях,

но закрепленных не в плоскости, а только в направлении оси вытяжки (рис. 1, кривая *4*). При этом не удается наблюдать заметной боковой контракции образца и изменения его толщины во времени, что свидетельствует о постоянстве объема деформированного образца, а значит, и его пористость при длительном выдерживании в этих условиях также остается постоянной. Следовательно, наблюдаемое уменьшение проницаемости во времени относится к изменению структурных параметров крейзов. Действительно, рассчитанные исходя из постоянства пористости значения $D_п$ и $D_ф$ снижаются со временем в большей степени, чем для пленок, закрепленных в плоскости (рис. 2, кривые *4*, *4'*).

Преимуществом исследования стабильности структуры образцов, деформированных в ААС и закрепленных в направлении оси вытяжки, является возможность сопоставления изменения этих данных с результатами измерения релаксации напряжения. Из рис. 3 видно, что в пленках ПЭТФ, деформированных в ААС, происходит значительная релаксация напряжения во времени. При этом, независимо от исходной толщины пленок и условий деформирования, напряжения релаксируют практически до одного и того же уровня.

Релаксация напряжения деформированных в ААС полимеров может быть связана с дальнейшим развитием крейзов, поскольку образец находится в изометрических условиях под действием напряжения, превышающего критическое для крейзообразования, что должно привести к увеличению доли полимера, перешедшего в крейзы, а следовательно, и к увеличению пористости деформированных пленок во времени. Однако при анализе наблюдаемого во времени снижения проницаемости через деформированные образцы учет возможного увеличения пористости привел бы к еще более значительным уменьшениям эффективных величин $D_п$ и $D_ф$. Поэтому возможное дальнейшее развитие крейзов в процессе релаксации напряжения не может качественно изменить наблюдаемую картину уменьшения структурных параметров крейзов во времени.

Согласно распространенной на сегодняшний день теории развития крейзов по механизму нестабильного мениска [6—8] при постоянной величине поверхностной энергии полимера уменьшение напряжения деформирования сопровождается увеличением $D_ф$ и соответственно расстояния между фибриллами $D_п$. Полученные в работе результаты по одновременному снижению напряжения, действующего на образец, и уменьшению структурных параметров крейзов во времени говорят о том, что закономерности, определяющие зарождение структуры крейзов и их последующую устойчивость во времени, различны.

Попытаемся проанализировать причины, обусловливающие уменьшение структурных параметров крейзов во времени. С одной стороны, такого типа структурные перестройки можно себе представить, если предположить, что со временем происходит расщепление фибрилл на более мелкие структурные единицы. Этот механизм структурных перестроек наблюдали при увеличении степени вытяжки ПП типа hard-elastic [9]. С другой стороны, существуют представления о возможном проявлении гибкости фибрилл в крейзах и их взаимодействии друг с другом отдельными дестабилизированными участками [1]. В результате этого образуются своеобразные перетяжки между фибриллами и из одной поры образуется несколько пор меньшего размера.

Естественно, что в этом случае структура крейза отличается от модели, представляющей фибриллы в виде жестких стержней. Более реальными являются представления о сетке фибрилл. Возможные проявления гибкости фибрилл в крейзах связаны с их пространственной асимметрией, т. е. с коллоидными размерами в диаметре, составляющими порядка нескольких десятков ангстрем, и с большими размерами по длине (порядка микрон),

т. е. шириной крейза. Движущая сила возникновения коагуляционных контактов между фибриллами — их участие в броуновском тепловом движении и стремление фибриллярно-пористой структуры как типичной коллоидной системы уменьшить свою высокоразвитую поверхность во времени.

Вернемся к зависимости характера изменения структуры крейзов во времени от количества крейзов или, иначе говоря, от длины фибрилл в крейзах. В соответствии с приведенными выше рассуждениями гибкость фибрилл должна проявляться тем в большей степени, чем больше их длина. Следовательно, максимального уменьшения структурных параметров крейзов следует ожидать при реализации в образце малого числа крейзов. И наоборот, вытяжка в ААС пленок с большим числом крейзов, образующихся как результат их предварительного зарождения, позволяет получить образцы со стабильной структурой крейзов во времени.

В общем виде зависимость гибкости фибрилл от степени вытяжки полимера и количества возникающих при деформировании крейзов может быть выражена как

$$\Gamma = f(\varepsilon, N, \lambda, 1/E, 1/\sigma),$$

где ε — степень вытяжки полимера, λ — естественная степень вытяжки полимера, E — модуль упругости полимера, N — количество возникающих крейзов при заданной степени вытяжки, σ — напряжение, действующее на полимер.

Полученные результаты, устанавливающие взаимосвязь устойчивости структуры крейзов во времени с их плотностью, позволяют считать, что механизм перестройки внутренней структуры крейзов связан с проявлением гибкости фибрилл и обусловлен протеканием коагуляционных процессов. Оказалось, что для реализуемой при вытяжке в ААС высокодисперсной пористой структуры удается наблюдать структурные перестройки в крейзах, связанные не только с коагуляцией фибрилл, но и с их пептизацией. Так, если деформированные образцы после релаксации напряжения в изометрических условиях подвергнуть вытяжке на несколько процентов, то это приведет к увеличению напряжения в образце до начального уровня и к практически полному восстановлению параметров структуры крейзов.

Возрастание структурных параметров крейзов при повторном деформировании, очевидно, связано с тем, что увеличение напряжения, действующего на фибриллу, сопровождается уменьшением ее гибкости.

Еще более глубокие структурные перестройки в крейзах наблюдаются для образцов ПЭТФ, деформированных в ААС и выдерживаемых в свободном состоянии. В этом случае напряжение в образце падает до нуля, что обеспечивает реализацию максимальной гибкости фибрилл. При этом происходит значительная усадка пленок и уменьшение пористости и эффективного $D_п$. Так, для пленок ПЭТФ толщиной 50 мкм, деформированных в ААС и выдерживаемых в свободном состоянии, пористость снижается от 33 до 20%, а $D_п$ — от 5,5 до 4,6 нм по сравнению с пленками, деформированными в тех же условиях, но фиксированными в плоскости.

Структура крейзов для образцов, выдерживаемых в свободном состоянии, претерпевает изменения в течение длительного времени, наблюдается постепенное снижение пористости и $D_п$. Эти изменения обусловлены образованием коагуляционных контактов не только между фибриллами, но и внутри отдельных фибрилл, т. е. происходит сворачивание фибрилл [1].

Итак, высокодисперсная структура крейзов, возникающая при деформировании стеклообразных полимеров в ААС, в определенных условиях релаксации напряжения неустойчива во времени. Ее изменения, проявляющиеся в уменьшении структурных параметров крейзов, становятся возможными лишь при наличии достаточной гибкости фибрилл. Факторами,

определяющими гибкость фибрилл при прочих равных условиях, являются плотность возникающих крейзов, обусловливающая длину фибрилл в крейзах, и их жесткость, задавамая модулем упругости и уровнем напряжения, действующим на фибриллу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
2. *Kambour R. P.* // Macromolec. Revs. 1973. V. 7. P. 1.
3. *Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Аржакова О. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
4. *Волынский А. Л., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 978.
5. *Волынский А. Л., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Бакеев Н. Ф.* / Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2673.
6. *Kramer E. J.* // Advances Polymer Sci. 1983. V. 52/53. P. 2.
7. *Argon A. S., Salama M. M.* // Phil. Mag. 1977. V. 36. № 5. P. 1217.
8. *Paredes E., Fischer E. W.* // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 5. S. 2707.
9. *Chou S. J., Baer E.* // Polymer. 1986. V. 87. № 3. P. 369.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 15.07.91

УДК 541.64:532.2

© 1992 г. **А. И. Григорьев, Н. А. Андреева, А. Я. Волков, С. В. Лукасов, А. Д. Савенков, А. В. Сидорович, Г. С. Смирнова, С. С. Скороходов**

МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3-*бис*-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-1,3-ДИСИЛА-2-ОКСА-ТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА)

Проведено сравнительное исследование мезоморфных свойств термотропного поли(1,1,3,3-тетраметил-1,3-*бис*-(гидроксиметил)-1,3-дисила-2-окса-терефталоил-ди-*n*-оксибензоата), содержащего «нагруженную» гибкую развязку в основной цепи. Показано, что замена трех центральных метиленовых звеньев в гибкой развязке на группу $-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-$ приводит к изменению типа ЖК-структуры, снижению температуры перехода в ЖК- и изотропное состояния и сужению области существования ЖК-фазы нематического типа.

Известно, что политерефталоил-ди-*n*-оксибензоаты (**ТОБ**) с нечетным числом звеньев в гибких развязках образуют ЖК-расплавы смектического типа [1—4]. В работе [2] был изучен ТОБ с девятью метиленовыми звеньями в гибкой развязке, а в работе [3] — ТОБ, у которого три средних метиленовых звена были заменены на более «нагруженную» группу $-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-$. Замена трех средних метиленовых групп при сохранении общей длины гибкой развязки не привела к изменению типа мезофазы.