

УДК 541.64:539.3

ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЙ КРЕЙЗИНГ ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ¹

© 2000 г. А. Л. Волынский, О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 10.01.99 г.
Принята в печать 15.06.99 г.

Представлены экспериментальные данные, касающиеся особого вида неупругой деформации кристаллизующихся полимеров в жидкостях – делокализованного крейзинга. Выявлены характеристические особенности этого вида деформации полимеров и его принципиальные отличия от классического крейзинга. Проанализированы имеющиеся данные о механизме этого явления.

ВВЕДЕНИЕ

Крейзинг – один из видов пластической, неупругой деформации твердых полимеров. Главной отличительной особенностью этого вида деформации является сопровождающее его развитие пористости. Второй важной особенностью крейзинга является то обстоятельство, что пористость локализуется в особых дискретных зонах – крейзах (crazes), зарождающихся и развивающихся в полимере под действием механического напряжения. Такой вид крейзинга, названный классическим крейзингом, достаточно хорошо изучен и ему посвящено огромное количество публикаций [1–6].

В то же время известно, что классический крейзинг не единственный вид деформации полимеров, сопровождающийся развитием пористости. В литературе имеются многочисленные данные о жесткоэластичных материалах, так называемых hard elastic materials, деформация которых также сопровождается развитием пористости [7–9]. Такой вид деформации демонстрируют кристаллические полимеры, имеющие особую ламелярную резко асимметричную структуру. Развитие пористости в данных материалах наблюдается только в том случае, если их растяжение проводят в направлении, перпендикулярном большой оси ламелей. Важной особенностью жесткоэластичных материалов является то обстоятельство, что пористость в них развивается не в отдельных местах, а по всему объему одновременно.

Кроме того, в последние годы было показано, что сходное с hard elastic materials структурно-механическое поведение характерно и для многих кристаллизующихся полимеров (полиолефины, ПЭТФ, полиамиды, ПВХ и т.д.), не обладающих какой-либо особой асимметричной кристаллической структурой [10, 11]. Этот вид крейзинга, который наблюдается при деформировании кристаллических полимеров в активных жидкостях, получил название делокализованного [10, 11] или межкристаллитного [12] крейзинга. Цель настоящего обзора – описание данного вида крейзинга, обсуждение его принципиальных отличий от классического крейзинга, а также рассмотрение возможных механизмов его реализации.

ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ЧЕРТЫ ДЕЛОКАЛИЗОВАННОГО КРЕЙЗИНГА ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Прежде всего рассмотрим условия, при которых проявляется делокализованный крейзинг полимеров, и его принципиальные отличия от классического крейзинга.

Как отмечено выше, делокализованный крейзинг наблюдается при деформировании кристаллических полимеров в активных жидкостях. Важной особенностью кристаллических полимеров является их способность к ограниченному набуханию в растворителях. Фактически набухшие кристаллические полимеры аналогичны сшитым полимерам, в которых узлами сшивки служат кристаллиты. Именно благодаря этой их особенности набухшие образцы кристаллических поли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-032254).

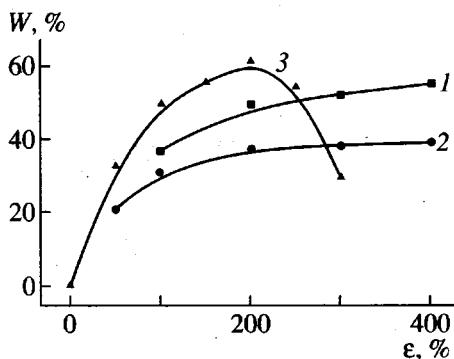


Рис. 1. Пористость W полимера в зависимости от степени вытяжки ϵ при деформировании пленок ПЭВП (1) и ПП (2) в *n*-гептане, а также ПЭТФ в *n*-пропаноле (3).

меров сохраняют высокую прочность и эластичность, что позволяет осуществлять их холодную вытяжку в присутствии пластифицирующих (набухающих) сред до высоких степеней удлинения. Итак, если аморфные стеклообразные полимеры могут быть деформированы по механизму классического крейзинга только в так называемых ААС, т.е. в жидкостях, не способных вызывать заметного набухания полимера, кристаллические полимеры могут деформироваться и в вызывающих значительное набухание жидких средах. Хорошо известно, что жидкости, вызывающие объемное набухание полимера, растворяются в его аморфных областях, не затрагивая кристаллиты. Следовательно, еще до начала деформации в объеме кристаллического полимера присутствует низкомолекулярная жидкость, что принципиально отличает рассматриваемый случай от деформации стеклообразного полимера в ААС по механизму классического крейзинга.

Именно исследование процесса деформирования кристаллических полимеров в жидкостях, вызывающих набухание, позволило выявить ряд интересных закономерностей этого процесса [10, 11, 13–15]. В первую очередь отметим, что деформирование кристаллических полимеров в частично совместимых жидкостях сопровождается интенсивным развитием пористости. Этот процесс может быть охарактеризован путем измерения количества жидкости, проникающей в объем деформируемого полимера. На рис. 1 представлено относительное увеличение объема полимера в процессе вытяжки ПЭВП и ПП в *n*-гептане при комнатной температуре. Хорошо видно, что холодная вытяжка полимеров в совместимой с ними жидкости сопровождается активным ее проникновением в пористую структуру полимера. Пористость интенсивно растет на первых этапах расти-

жения и постепенно запределяется начиная с 200%-ного удлинения. На этом же рисунке приведена зависимость пористости от степени вытяжки для полимера, деформируемого по механизму классического крейзинга (ПЭТФ в пропаноле). Характер этой зависимости существенно иной. Зависимость пористости от степени вытяжки в данном случае проходит через максимум, что связано с процессом коллапса пористой структуры полимера. Механизм этого явления был рассмотрен ранее [16, 17], а здесь лишь отметим, что процесс коллапса пористой структуры не характерен для делокализованного крейзинга или, во всяком случае, выражен значительно слабее.

Подробное микроскопическое исследование образцов полимера, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, показывает, что их деформирование не сопровождается зарождением индивидуальных крейзов с характерным для классического крейзинга постадийным развитием [18]. На рис. 2 представлены сканирующие электронные микрофотографии низкотемпературных сколов крейзованных образцов ПЭВП и ПП, приготовленных при холодной вытяжке в *n*-гептане до деформации 200%. Из рисунка следует, что развитие пористости в кристаллических полимерах не сопровождается возникновением классических крейзов, а развивающаяся пористость распределяется в образцах достаточно однородно по всему их объему. Более того, представленные данные не позволяют идентифицировать отдельные поры в структуре полимера и исследовать их морфологию. Создается впечатление, что на рис. 2 приведены микрофотографии непористых материалов. Однако, как было отмечено выше, пористость в таких материалах интенсивно развивается (рис. 1, кривые 1 и 2). Об этом свидетельствуют, в частности, и данные малоуглового рентгеновского рассеяния.

Типичные картины малоуглового рентгеновского рассеяния представлены на рис. 3. Хорошо видно, что в случае как классического (рис. 3а), так и делокализованного (рис. 3б) крейзинга в полимерах возникает пористость. В случае классического крейзинга на рентгенограммах присутствуют два взаимно перпендикулярных рефлекса (рис. 3а), происхождение которых обусловлено фибрillярно-пористой структурой полимера и неоднократно обсуждалось в литературе [19, 20]. В случае делокализованного крейзинга регистрируется диффузное рассеяние, вытянутое в меридиональном направлении со штрихом на экваторе или без него (рис. 3б). К сожалению, полностью пока не установлена морфология пористой структуры полимеров, деформированных по механиз-

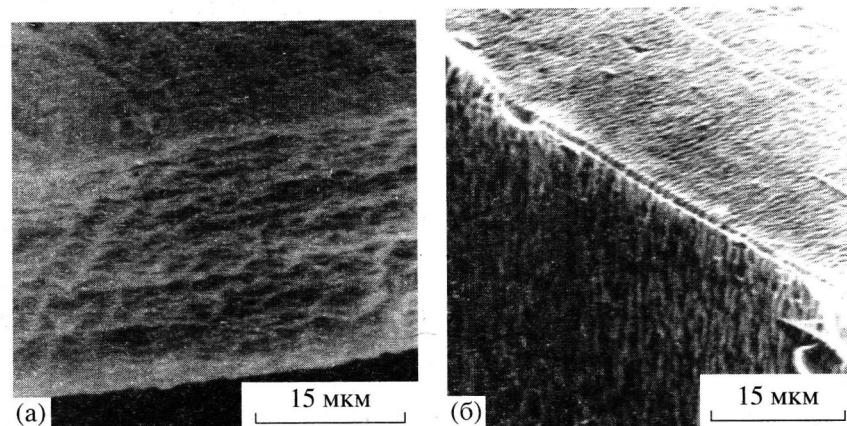


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии низкотемпературных сколов крейзованных образцов ПЭВП (а) и ПП (б), полученных холодной вытяжкой в *n*-гептане до 200%.

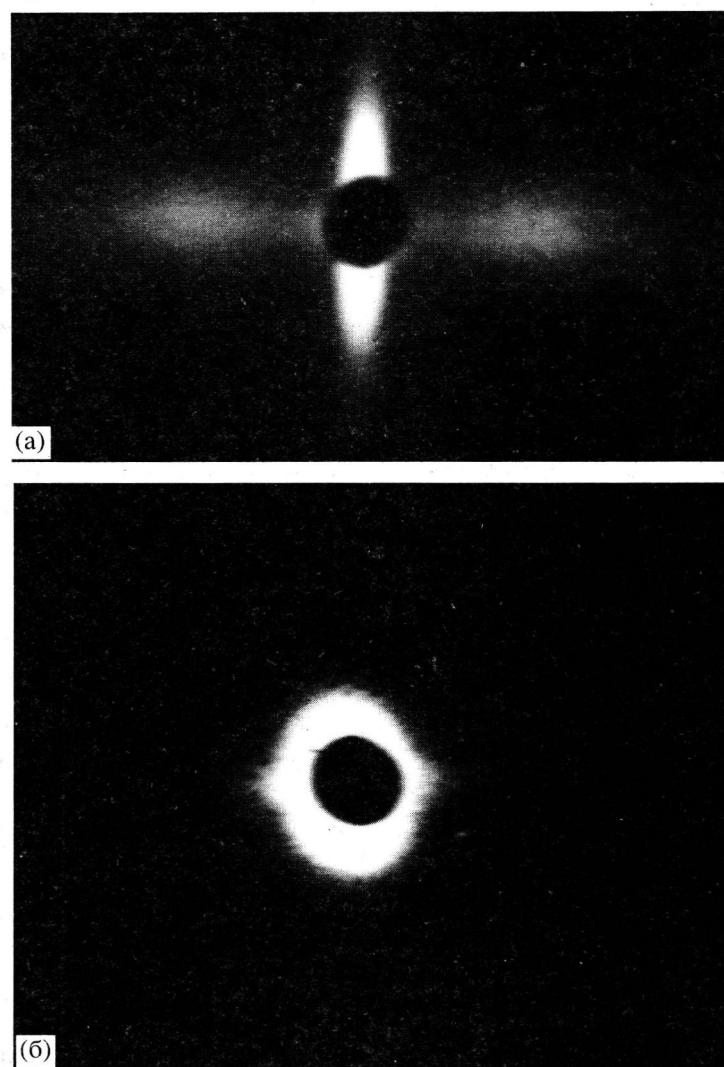


Рис. 3. Типичные малоугловые рентгенограммы крейзованных образцов, полученных по механизму классического крейзинга (деформирование пленок ПЭТФ в среде этилового спирта) (а) и делокализованного крейзинга (деформирование пленок ПП в среде *n*-гептана) (б).

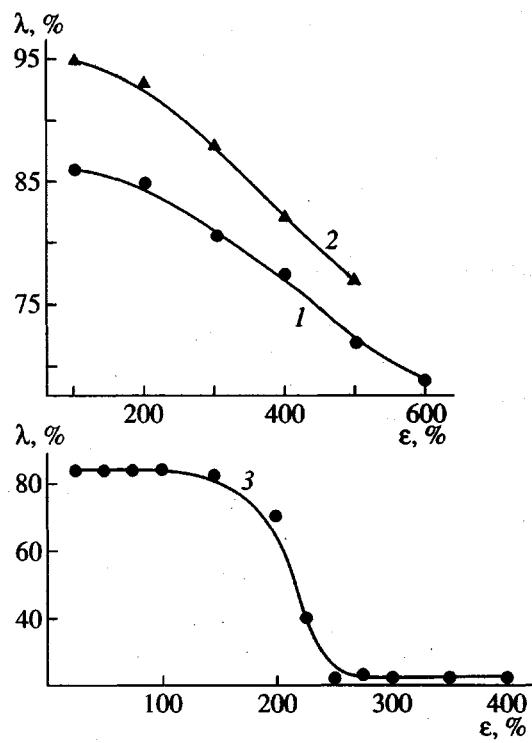


Рис. 4. Зависимость величины обратимой деформации ПЭВП (1), ПП (2), вытянутых в доде-кане, и ПЭТФ, вытянутого в *n*-пропаноле (3).

му делокализованного крейзинга. Данные рис. 2 и 3 позволяют предположить, что возникновение и развитие пористости в кристаллических полимерах при их деформировании в присутствии совместных (набухающих) жидкостей сред принципиально отличается от соответствующего процесса в случае классического крейзинга. Таким образом, еще одной отличительной чертой делокализованного крейзинга от классического следует считать делокализацию пористости по всему объему образца, что и нашло свое отражение в данном ему названии [11].

Очень важной особенностью делокализованного крейзинга является механизм взаимодействия полимера и жидкой среды. Как было отмечено, принципиальное значение имеет то обстоятельство, что в случае делокализованного крейзинга пластифицирующая жидкость находится в аморфных областях кристаллического полимера еще до начала деформации. Последующая вытяжка такого полимера сопровождается проникновением дополнительного количества низкомолекулярного компонента в объем полимера (рис. 1). В этом случае не имеет значения, какой пластифицирующий компонент присутствует в полимере до начала деформирования. Это может быть та же пластифицирующая жидкость, в которой

осуществляют последующее деформирование, а может быть и любая другая пластифицирующая среда.

В любом случае, если аморфные области предварительно пластифицированы, процесс вытяжки пойдет по механизму делокализованного крейзинга. Более того, если последующую вытяжку предварительно пластифицированного кристаллического полимера проводят в ААС по отношению к данному полимеру, т.е. в жидкости, не вызывающей набухания исходного ненапряженного полимера, то и в этом случае процесс деформации развивается по механизму делокализованного крейзинга [21, 22]. Следовательно, одним из главных факторов, определяющих деформацию полимера по механизму делокализованного крейзинга, является предварительное пластифицирование аморфных областей кристаллического полимера. Присутствие пластифицирующего компонента в аморфных областях кристаллизующегося полимера способствует деформированию полимера по механизму делокализованного крейзинга.

Еще одно отличие делокализованного крейзинга от классического выявляется при исследовании механических свойств полимеров, деформированных по тому или иному механизму. Хорошо известно [23, 24], что как стеклообразные, так и кристаллические полимеры, вытянутые в жидкостях средах, обнаруживают большие обратимые деформации ниже их температур стеклования (плавления). На рис. 4 представлены типичные зависимости величины усадки полимеров, деформированных по механизму классического и делокализованного крейзинга. Однако, если в случае классического крейзинга такого рода усадка обусловлена процессами коагуляции высокодисперсного материала крейзов [23, 25], то в случае делокализованного крейзинга природа этого процесса, видимо иная. В случае классического крейзинга величина усадки отчетливо коррелирует с поверхностной активностью окружающей жидкой среды (чем большая поверхностная активность, тем меньше величина усадки) [24]. В случае делокализованного крейзинга — наоборот, чем больше средство жидкости к полимеру, тем большая величина усадки.

Существует еще один фактор, способствующий возможности деформирования полимера по механизму делокализованного крейзинга. Речь идет о кристаллической структуре исходного полимера. Оказывается, что чем выше степень кристалличности исходного полимера, тем, как правило, эффективнее осуществляется делокализованный крейзинг. Примером, иллюстрирующим этот фактор, может служить различие в поведении

нии ПЭ высокой и низкой плотности. Очевидно, что равновесная степень набухания, при прочих равных условиях, выше у ПЭНП, чем у ПЭВП. Казалось бы, это обстоятельство должно способствовать более интенсивному крейзингу в случае ПЭНП, чем в случае ПЭВП. Однако, несмотря на это, при вытяжке ПЭНП в пластифицирующих жидкостях, в отличие от ПЭВП, первый не показывает заметного развития пористости. Видимо, для сохранения пористости, характерной для деформации по механизму делокализованного крейзинга, необходим весьма прочный устойчивый кристаллический каркас, способный противостоять действию поверхностных сил, "стремящихся" уменьшить межфазную поверхность. Видимо, такой каркас может возникнуть только при достаточно высокой степени кристалличности исходного полимера.

Влияние кристаллической структуры исходного полимера на характер его деформации в активных жидкых средах может быть весьма глубоким и сложным. Такое непростое влияние было обнаружено и выявлено только для одного полимера – изотактического ПП. Было показано [26–30], что закаленный ПП, имеющий малоупорядоченную смектическую кристаллическую структуру, деформируется в ненабухающих ААС по механизму классического крейзинга. В то же время вытяжка закаленного ПП в набухающих жидкостях средах происходит по механизму делокализованного крейзинга в полном соответствии с поведением других кристаллизующихся полимеров, описанным выше.

Хорошо известно [31, 32], что отжиг образцов закаленного ПП приводит (в зависимости от температуры и продолжительности этого отжига) к росту кристалличности полимера и к его постепенному переходу в моноклинную кристаллическую модификацию. Оказалось [26–30], что отожженные образцы ПП, имеющие относительно высокую степень кристалличности, демонстрируют делокализованный крейзинг не только при их вытяжке в набухающих жидкостях, но и при их деформировании в ненабухающих ААС. Этот вид делокализованного крейзинга, очевидно, связан с особенностями структуры отожженного ПП. В работах [33–35] было показано, что в результате отжига закаленных образцов изотактического ПП существенно разрыхляются его аморфные области вплоть до появления регистрируемой пористости. Возможно, что именно эта особенность ПП и является причиной, обуславливающей возможность его деформирования по механизму делокализованного крейзинга в ААС. Видимо, сминающая активная среда путем поверхностной

диффузии проникает к межфазным границам кристаллитов в объеме полимера приложении к нему механического напряжения. В дальнейшем проникшая ААС промотирует крейзинг по границам кристаллитов во всем объеме полимера одновременно, что и является главной отличительной чертой делокализованного крейзинга.

Подытоживая краткое рассмотрение основных отличий между классическим и делокализованным крейзингом, можно сформулировать некоторые принципиальные вопросы. Каковы фундаментальные причины существования двух видов крейзинга? В чем причины сходства и различия между двумя видами крейзинга? Существует ли принципиальная возможность реализации обоих видов для одного и того же полимера? Какова эволюция структуры полимера в процессе деформирования в обоих случаях? Анализ имеющихся данных, позволяющий осветить сформулированные вопросы, проведен ниже.

Начнем рассмотрение с обсуждения основных феноменологических черт двух видов крейзинга кристаллизующихся полимеров в жидких средах – классического и делокализованного. Как отмечено выше, классический крейзинг реализуется при деформировании аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров в присутствии ААС. Эволюция в процессе развития этого вида пластичной деформации полимеров включает в себя четко выделяемые стадии: зарождение, рост крейзов в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки, уширение крейзов и, наконец, коллапс пористой структуры крейзов [18, 25]. Механизм деформирования и структурных перестроек полимера на всех указанных стадиях был подробно изучен ранее [25], и здесь мы не будем на нем останавливаться. Отметим только, что развитие классического крейзинга осуществляется путем постепенного расходования неориентированного блочного полимера в процессе его непрерывного перехода в высокодисперсное ориентированное состояние в объеме растущих крейзов. Прямые микроскопические наблюдения показали, что в процессе деформирования доля неориентированного блочного полимера постепенно уменьшается до полного перехода полимера в ориентированное фибриллизованное состояние. Важно отметить, что на всех этапах деформации в полимере удается выделить сосуществование двух частей деформируемого полимера: перешедшего в фибриллизованное высокодисперсное состояние в объеме крейзов и исходного недеформированного блочного материала [25]. В случае делокализованного крейзинга деформация на всех ее этапах протекает весьма однородно, и от-

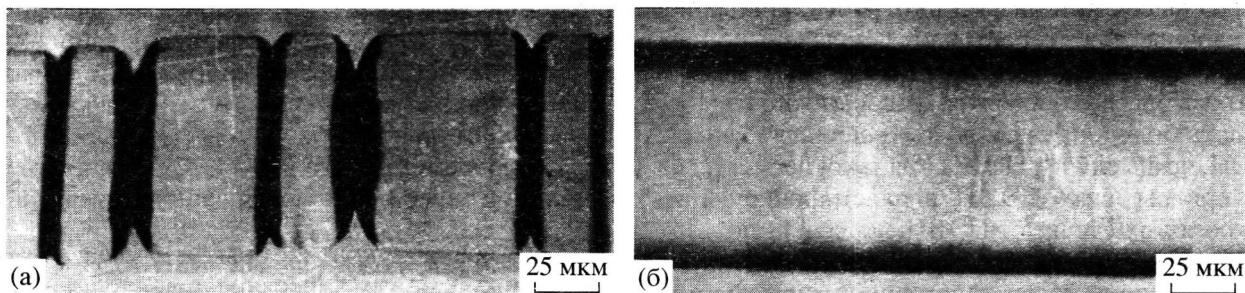


Рис. 5. Типичные световые микрофотографии тонких срезов крейзованных полимеров, полученных по механизму классического (а) и делокализованного крейзинга (б) на примере ПА-6.

меченные выше особенностей не наблюдается, что, очевидно, связано с принципиально иным механизмом деформации.

Данные световой микроскопии позволяют подробнее описать и выявить отмеченные выше отличия. На рис. 5 представлены тонкие срезы крейзованных образцов ПА-6, полученных по механизму классического (рис. 5а) и делокализованного (рис. 5б) крейзинга в присутствии жидких сред, содержащих контрастирующий краситель. Хорошо видно, что в случае классического крейзинга распределение контрастирующего красителя локализовано в крейзах, представляющих собой открытые и сквозные каналы. Очевидно, что в этом случае перенос жидкости носит ярко выраженный фазовый характер, и транспорт жидкости вместе с растворенным красителем в объем полимера осуществляется путем ее вязкого течения по пористой структуре растущих крейзов. В случае делокализованного крейзинга на тонких срезах деформированных образцов фронт контрастирующего красителя носит диффузный ха-

рактер, что предполагает молекулярную дисперсность проникающего в полимер вместе с жидкостью контрастирующего агента.

Очевидная разница в механизме проникновения жидкости в объем полимера при его деформировании по механизму классического и делокализованного крейзинга находит свое отражение и в механическом отклике полимера при его одностороннем нагружении. На рис. 6 представлены зависимости пределов вынужденной эластичности при вытяжке образцов ПА-6 в парах активных жидкостей от относительного давления пара [14]. В случае делокализованного крейзинга (рис. 6, кривая 2) молекулярная диффузия активного компонента происходит во всем диапазоне значений относительного давления пара, что оказывает значительное влияние на механический отклик полимера. В случае классического крейзинга существует определенный “безопасный” интервал значений относительного давления пара, при котором изменений предела вынужденной эластичности не происходит.

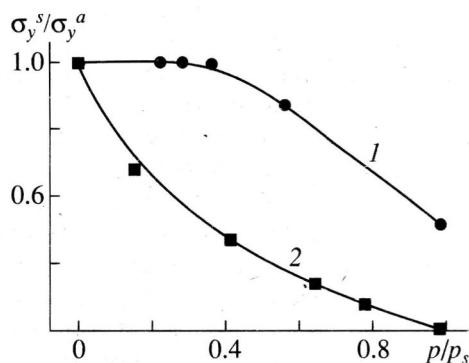


Рис. 6. Зависимость относительного понижения предела вынужденной эластичности полимера от относительного давления пара p/p_s для образцов ПА-6, деформированных по механизму классического (1) и делокализованного крейзинга (2).

Существование этого безопасного интервала обусловлено тем, что реализация классического крейзинга обеспечивается лишь наличием жидкой фазы активной среды, и начало процесса конденсации определяется критическими размерами поверхностных дефектов и относительным давлением пара. Конденсация жидкости на поверхностных микродефектах способствует зарождению классических крейзов, и транспорт жидкости к местам активной деформации в полимере осуществляется в этом случае путем вязкого течения жидкости в пористой структуре крейзов. Другими словами, реализация классического крейзинга подразумевает активный транспорт жидкости путем ее вязкого течения, в то время как делокализованный крейзинг сопровождается объемным проникновением жидкого компонента в места активной деформации полимера. Отметим, что особенности ме-

ханизма транспорта активной жидкости в случае классического и делокализованного крейзинга определяются видом крейзинга и не зависят от природы полимера [25].

Весьма важные данные были получены при изучении механического отклика деформируемого в жидкой среде полимера от скорости его нагружения. В случае деформации полимера по механизму классического крейзинга обнаруживается так называемый эффект числа множественности мест локализованной пластической деформации [36]. Смысл эффекта состоит в том, что повышение скорости нагружения приводит к росту напряжения. В свою очередь это увеличивает число зарождающихся крейзов, в результате чего возрастает число мест локализованного перехода полимера в ориентированное фибрillизованное состояние. В то же время в случае делокализованного крейзинга указанный эффект не наблюдается (рис. 7). Этот экспериментальный факт, показанный на примере двух полимеров ПП [37] и ПА-6 [38], свидетельствует о принципиальном отличии механизмов зарождения зон пластической деформации в обоих рассматриваемых случаях. В первом случае зарождение зон пластической деформации происходит на поверхностных микронеоднородностях нагружаемого реального полимера. Данный процесс регулируется критерием Гриффита [39], поэтому увеличение напряжения приводит к росту числа зародившейся неупругой деформации, ставших неустойчивыми и дающих начало развитию зоны неупругой деформации полимера (классического крейза). В случае делокализованного крейзинга отсутствие указанного эффекта свидетельствует о том, что число зародившейся неупругой деформации не зависит от приложенного напряжения, а остается постоянным и определяется, очевидно, структурой исходного полимера.

Механический отклик полимера, деформируемого по тому или иному виду крейзинга, позволяет сделать обоснованные предположения об их механизме. На рис. 8 представлены зависимости эффективности действия жидкой среды от модуля упругости деформируемого в ней полимера. Эффективность действия жидкой среды выражается как относительное понижение предела вынужденной эластичности полимера при деформировании в среде по сравнению с деформированием на воздухе. Кривая 1 описывает обобщенные экспериментальные данные, полученные при деформировании различных полимеров по механизму классического крейзинга, в то время как кривая 2 соответствует случаю делокализованного крейзинга.

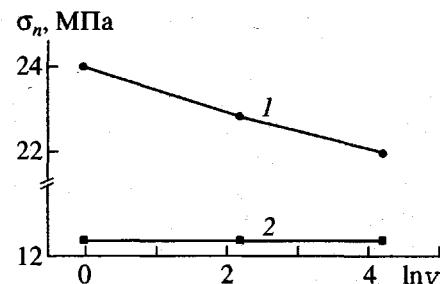


Рис. 7. Эффект множественности в классическом и делокализованном крейзинге. Напряжение стационарного деформирования ПА-6 при растяжении в ацетоне (1) и в воде (2) в зависимости от скорости предварительного растяжения v в тех же средах.

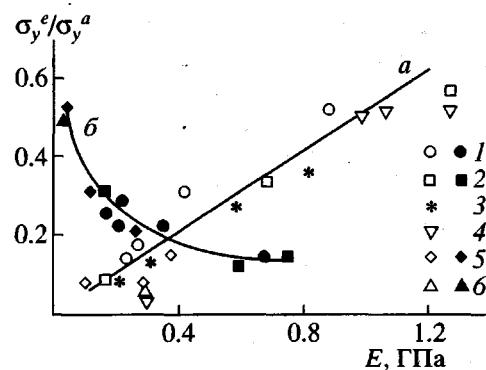


Рис. 8. Зависимость относительного понижения предела вынужденной эластичности (активности жидкой среды) от модуля упругости полимера для классического (a) и делокализованного крейзинга (б): 1 – ПА-6 различного влагосодержания; 2 – пластифицированный глицерином ПА-6; 3 – ПА-6, модифицированный оксиарomaticкими соединениями; 4 – исходный ПВХ и ПВХ, пластифицированный диоктилфталатом; 5 – исходный ПП и пластифицированный гексадеканом ПП; 6 – ПЭВП.

Данные, представленные на рис. 8, показывают, что при увеличении модуля упругости полимера в случае классического крейзинга эффективность действия жидкой среды возрастает, а делокализованного – падает. Это принципиальное различие можно объяснить тем, что при классическом крейзинге скорость роста крейзов, определяющая эффективность действия жидкой среды, при прочих равных условиях прямо зависит от уровня напряжения, поддерживающего процесс деформации. Чем больше скорость роста крейзов, тем в большей степени понижается напряжение и тем выше эффективность действия среды. Естественно, что в этом случае модуль упругости полимера, характеризующий его способность за-

пасать механическую энергию, должен быть пропорционален активности среды [15].

Как было отмечено, в случае делокализованного крейзинга воздействие жидкой среды на полимер в основном определяется диффузией жидкости в объем полимера. Понижение механического напряжения при деформировании полимера в контакте с жидкой средой обусловлено хорошо известным явлением пластификации. Это значит, что эффективность действия жидкой среды должна быть пропорциональна ее средству к деформируемому полимеру и концентрации в объеме полимера. Следовательно, взаимодействие полимера с жидкой средой в рассматриваемых случаях принципиально различается: при классическом крейзинге это взаимодействие происходит главным образом по адсорбционному (поверхностному) механизму, а в случае делокализованного – пластификационному (объемному). Таким образом, два рассматриваемых вида крейзинга различаются как по взаимодействию полимера и активной жидкости, так и по механизму “доставки” ее к местам активной (пластической) деформации полимера, а также по числу такого рода мест.

Одним из важнейших аспектов обсуждаемой проблемы является сравнительный анализ параметров пористой структуры полимеров, получаемых по тому или иному виду крейзинга. Имеющиеся в литературе представления об особенностях пористой структуры крейзованных полимеров основаны главным образом на результатах исследований, проведенных с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния [20] и метода проницания жидкости под действием градиента давления [40]. Необходимо отметить, что оба указанных метода не дают возможности получить точную информацию об особенностях пористой структуры полимера, поскольку используют при расчетах модельные представления об исследуемом объекте.

Для классического крейзинга такие представления основаны на прямых микроскопических наблюдениях, что позволяет моделировать единичный крейз как систему прямолинейных, параллельно расположенных фибрилл, соединяющих плоские параллельно расположенные стенки. Такое представление классического крейза весьма приблизительно отражает ситуацию, имеющую место в реальности, в связи с чем в последние годы указанная модель уточняется и модернизируется [6, 41]. В случае делокализованного крейзинга каких-либо конкретных представлений о морфологии возникающих пор, основанных на прямых микроскопических наблюдениях, вообще не существует. В связи с этим при расчетах используют те же

модельные представления, что и для классического крейзинга. Получаемая при этом информация носит весьма условный приближенный характер. Однако она может быть весьма полезна, если проводятся сравнительные исследования обоих видов крейзинга в сопоставимых условиях.

Как уже было отмечено, переход от классического к делокализованному крейзингу определяют два фактора: пластификация кристаллического полимера и (по крайней мере для ПП) увеличение степени кристалличности при отжиге закаленного полимера. Такой переход легко регистрируется микроскопически. На рис. 9 представлены электронные микрофотографии образцов ПП, иллюстрирующие такой переход. Хорошо видно, что классические крейзы постепенно утрачивают свои характерные особенности, и наблюдается постепенный переход к структуре, представленной на рис. 2.

Главными параметрами, характеризующими пористую структуру полимера при этом, являются размер пор и фибрилл, которые рассчитываются из предположения о том, что структура полимера в обоих видах крейзинга аналогична описанной выше структуре классического крейза. На рис. 10 представлены зависимости эффективных величин диаметра фибрилл и пор в крейзах, рассчитанных из данных по проницанию жидкостей под действием градиента давления, от содержания пластифицирующего агента в ПА-б (кривые 1 и 2) и от температуры отжига ПП (кривые 3 и 4) [25]. Видно, что переход от классического к делокализованному крейзингу происходит постепенно и сопровождается в обоих случаях существенным уменьшением размеров пор и фибрилл. Другими словами, при переходе от классического крейзинга к делокализованному имеет место значительное диспергирование полимерного материала и иммобилизованной жидкости. В конечном итоге размер структурных элементов крейзованных полимеров становится равным 10–20 Å и сопоставимым с молекулярными размерами активной жидкости. Уменьшение элементов пористой структуры при переходе от классического к делокализованному крейзингу было неоднократно показано с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния, метода проницания жидкости под действием градиента давления и другими способами [42–44]. Таким образом, переход от классического крейзинга к делокализованному наблюдается как при пластификации кристаллического полимера, так и в результате его отжига. Закономерности этого перехода в обоих случаях практически одинаковы.

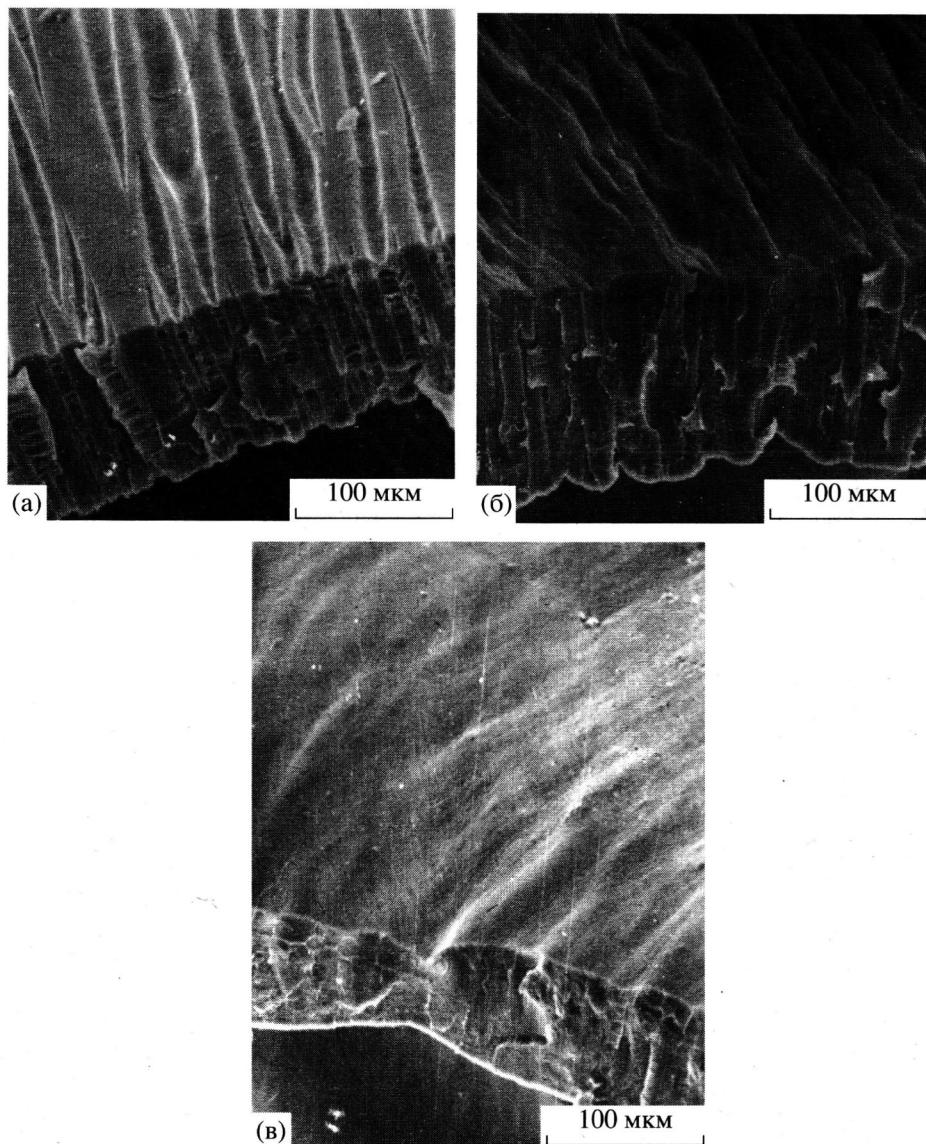


Рис. 9. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПП, деформированных в *n*-пропаноле на 100%: а – исходный неотожженный ПП; б, в – ПП, отожженный при 60 (б) и 100°C (в).

Еще одной характерной чертой полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, является структура поверхностного слоя, который формируется в крейзах при удалении жидкой среды из образца после деформирования. Методами проницания жидкостей и газов под действием градиента давления [43, 45] было показано, что микропористая структура полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, является сквозной и открыто пористой. Напомним, что в случае классического крейзинга удаление жидкой среды из объема крейзованных образцов в изометрических условиях сопровождается активным коллапсом фибрill-

ированного ориентированного материала с образованием плотного слоя на поверхности полимера, который изолирует внутренние микропустоты от окружающего пространства [44, 45].

Полимеры, деформированные по различным видам крейзинга, отличаются не только морфологически. В работе [42] исследовали структуру низкомолекулярного соединения – пентадекановой кислоты (ПДК), введенную в пористую структуру ПП, деформированного по механизму классического и делокализованного крейзинга. Ранее было показано, что низкомолекулярные вещества, введенные в структуру классических крейзов, образуют высокоупорядоченные текс-

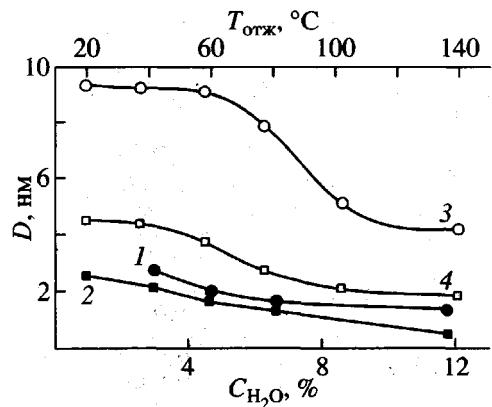


Рис. 10. Зависимость среднего эффективного диаметра пор (1, 3) и фибрill (2, 4) от содержания пластификатора в исходном ПА-6 (1, 2) и от температуры отжига $T_{\text{отж}}$ изотактического ПП (3, 4) (переход от классического к делокализованному крейзингу).

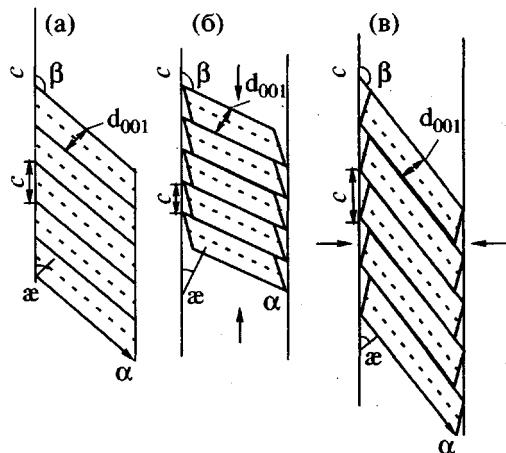


Рис. 11. Схема строения кристаллов ПДК в свободном состоянии (а) и их деформации в микропорах ПП, подвергнутого делокализованному (б) и классическому (в) крейзингу. Стрелками указано направление сжимающих напряжений.

туры [46, 47]. Оказалось, что и в случае делокализованного крейзинга возникают такого рода структуры. Однако между образцами, крейзованными по различным механизмам, существуют и принципиальные различия. Было показано (рис. 11), что в обоих случаях кристаллическая структура ПДК, введенной в крейзованную ПП-матрицу, искажается по сравнению со структурой исходной ПДК, находящейся в свободном состоянии (рис. 11а). Структура ПДК, находящейся в ПП-матрице, полученной путем классического крейзинга, искажается таким образом, что сжимающие напряжения действуют перпендикулярно оси растяжения полимера.

дикулярно оси растяжения полимера. В ПП матрице, полученной при делокализованном крейзинге, сжимающие напряжения действуют параллельно оси растяжения (рис. 11б и 11в соответственно).

Авторы предположили, что обнаруженные различия связаны с разной природой внутренних напряжений, возникающих в матрицах, полученных по различным механизмам крейзинга. В случае классического крейзинга на кристаллы ПДК действует напряжение, обусловленное дальнодействующими силами притяжения между фибриллами крейзов. Такого рода силы характерны для коллоидных систем и обычно учитываются в теории коагуляции подобных систем [48]. Поскольку фибриллы в структуре классических крейзов расположены вдоль оси растяжения полимера и параллельно друг другу, естественно, что такого рода силы должны быть направлены перпендикулярно оси растяжения полимера. В случае делокализованного крейзинга можно предположить, что наблюдаемая усадка крейзованных полимеров обусловлена действием энтропийных сжимающих сил [49], которые, естественно, направлены параллельно оси растяжения полимера.

Приведенный выше краткий обзор литературы ни в коей мере не исчерпывает всего многообразия исследований, посвященных крейзингу кристаллических полимеров в жидкых средах. Тем не менее, анализ цитированных выше работ позволяет сделать некоторые предположения о механизме уникального вида пластической деформации полимеров – делокализованном крейзинге. Однако, прежде чем сделать обоснованные предположения о механизме делокализованного крейзинга, необходимо обсудить несколько важных вопросов.

Как уже было указано, средство жидкой среды и характер ее взаимодействия с деформируемым полимером во многих случаях определяют вид того или иного крейзинга. В связи с этим необходимо дать более четкие определения понятиям ААС и набухающая, пластифицирующая жидкая среда. Дело в том, что при рассмотрении классического крейзинга на протяжении многих лет в научной литературе идет дискуссия о механизме действия жидких сред. Авторы многочисленных исследований обсуждают вопрос о том, является ли при классическом крейзинге действие жидкой среды чисто адсорбционным, пластификационным или смешанным. Трудность указанной проблемы заключается в том, что речь идет о процессах, имеющих место в условиях действия механического напряжения в тончайших слоях полимера (десятки сотни ангстрем), в которых и происходит формирование фибриллярно-пористой структуры классиче-

ского крейза. Неудивительно поэтому, что в настящее время нет надежных экспериментальных данных, позволяющих ответить определенно на поставленный выше вопрос.

Для описания наблюдаемых явлений многим исследователям приходится пользоваться таким малоопределенным понятием как "локальная пластификация". Например, при описании низкотемпературного классического крейзинга ПП Reiterlin и Olf [50] рассматривают диффузию жидких газов в полимер на расстояния в десятки ангстрем. Хотя такого рода диффузия, по мнению авторов, является объемным, а не поверхностным процессом, сами понятия объема и поверхности при рассмотрении в данном пространственном масштабе оказываются не вполне определеными. Более того, взаимодействие активной жидкой среды с деформируемым твердым телом, видимо, всегда требует некоторого проникновения жидкости в его объем. Даже в случае низкомолекулярных твердых тел, принципиально не способных набухать в растворителях, необходимо такого рода проникновение. По мнению Ребиндера, в случае металлов активные жидкости "например поверхностью-активные металлы, которые могут хотя бы в малой степени растворяться в данном твердом теле, дифундируя в его решетку...", вызывают адсорбционное понижение прочности и облегчение деформации путем внутренней адсорбции, т.е. на зародышевых поверхностях, развивающихся в объеме деформируемого тела" [51].

Очевидно, что вопрос об условиях реализации делокализованного крейзинга не относится к рассмотренному выше тонкому механизму взаимодействия полимера и активной жидкости на микроравнине. В данном случае имеет место макроскопическое истинно-объемное набухание полимера, которое и определяет его деформацию по механизму делокализованного крейзинга. При рассмотрении проблемы механизма влияния активной жидкой среды на деформацию кристаллических полимеров мы будем использовать другой критерий для определения механизма действия жидкой среды. В случае, если среда промотирует классический крейзинг мы будем называть ее адсорбционно-активной, а в случае делокализованного крейзинга – объемно-набухающей или пластифицирующей. При таком рассмотрении выясняется, что деление жидких сред на пластифицирующие и адсорбционно-активные является в достаточной степени условным.

Действительно, одна и та же среда по отношению к одному и тому же полимеру может быть как адсорбционно-активной, так и пластифицирующей. Например, если подвергать вытяжке в набухающей жидкости (диоксан, формамид, ацетон) предварительно набухший в ней же аморфный ПЭТФ, то его деформация развивается по механизму делокализованного крейзинга. Если же ПЭТФ предварительно термически закристаллизовать, то в тех же жидкостях он будет деформироваться по механизму классического крейзинга. Последний эффект обусловлен тем, что термически закристаллизованный ПЭТФ в отличие от аморфного практически не способен набухать в указанных жидкостях, что и определяет вид крейзинга [52]. Аналогичные эффекты наблюдаются, если, наоборот, ААС получает возможность эффективно набухать в полимере. Такая ситуация реализуется если, например, аморфный ПЭТФ деформировать в алифатических спиртах при различных температурах [53]. В этом случае набухаемость ПЭТФ в спирте возрастает по мере повышения температуры, что в конце концов приводит к подавлению классического крейзинга.

Аналогичный эффект наблюдается, если к алифатическому спирту (ААС), в котором ведут деформирование аморфного ПЭТФ, добавлять некоторые количества растворителя (МЭК), способного вызывать истинное набухание ненапряженного полимера. В данном случае классический крейзинг подавляется при некоторой концентрации МЭК при комнатной температуре [54]. Предварительная пластификация полимера также способствует переходу от классического к делокализованному виду крейзинга при вытяжке в ААС. Это явление наблюдали при вытяжке в ААС таких полимеров как пластифицированные в различной степени ПВХ [21] и ПА-6 [22].

Наконец, следует отметить случаи, когда типичная набухающая жидкость промотирует классический крейзинг кристаллизующегося полимера [55]. Подобное поведение наблюдали для ПА-6, деформируемого в пластифицирующей жидкости (пропаноле). Для этого достаточно привести полимер в контакт с набухающей жидкостью и начать его растяжение не дожидаясь, когда будет достигнута равновесная степень набухания. В данном случае процесс идет с образованием и развитием классических крейзов.

Итак, механизм действия жидкой среды определяется не только природой пары полимер–растворитель, а тем обстоятельством, способна ли данная жидккая среда эффективно проникать в аморфные области кристаллизующегося полиме-

ра до начала или хотя бы в процессе деформирования. Именно это и определяет вид крейзинга, по которому развивается деформация кристаллизующегося полимера в тех или иных условиях.

Не менее важно для понимания механизма делокализованного крейзинга обсудить проблему транспорта активной жидкости в структуру деформируемого полимера. При набухании ненапряженных кристаллических полимеров жидккая среда проникает в них, очевидно, по диффузионному механизму. При совместном действии жидкой среды и механического напряжения картина не столь очевидна. Выше (рис. 5) было показано, что в случае делокализованного крейзинга краситель, растворенный в активной жидкости, распределяется в деформируемом полимере диффузионным путем. Однако сами полимеры, подвергнутые делокализованному крейзингу, демонстрируют проницаемость низкомолекулярных жидкостей под действием градиента давления, подчиняющуюся закону Пуазейля [28, 29]. Итак, с одной стороны происходит диффузионный транспорт красителя, растворенного в жидкой среде, а с другой – фазовый поток самой жидкой среды в одном и том же пористом полимере. Это противоречие можно устранить, если принять во внимание следующие обстоятельства. Во-первых, как было показано выше (рис. 10), размер пор в полимерах, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, весьма мал (первые десятки ангстрем и менее). Поры такого размера занимают некоторое промежуточное значение между размерами, соответствующими классическому понятию "фаза", и молекулярными размерами. В этих условиях можно ожидать, что малые молекулы активной жидкости могут создать некое подобие фазового потока, подчиняющегося закону Пуазейля, а растворенные молекулы красителя, имеющие большие размеры, будут испытывать определенные затруднения при их транспорте в пористой среде столь малых размеров. Наблюдается "хроматографический" эффект, который обусловливает задержку молекул красителя при их движении в пористой среде, и способствует формированию диффузионного фронта, как видно на рис. 5. Такого рода "двойственный" характер транспорта хорошо известен для однофазных полимерных мембран, находящихся в набухшем состоянии. Несмотря на однофазный

характер таких систем, в них часто наблюдают две составляющие переноса – диффузионную (молекулярную) и конвективную (фазовую) [56].

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЛОКАЛИЗОВАННОГО КРЕЙЗИНГА ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Рассмотренный выше экспериментальный материал позволяет сделать некоторые обоснованные предположения о механизме делокализованного крейзинга полимеров в жидких средах. Впервые такого рода предположения были сделаны в работе [49]. На основании рентгеноструктурного исследования образцов ПЭВП, деформированных в гептане, было предположено, что такого рода полимер представляет собой, по сути, набухший гель, в котором узлами сшивки служат кристаллиты. Такая система при деформировании поглощает окружающий растворитель по механизму, который характерен для аналогичного процесса, наблюдающегося при растяжении набухших до равновесия каучуков в совместимых жидкостях [57]. Было также предположено, что такая деформация сопровождается однородным раздвижением кристаллитов, сопровождающимся переходом части кристаллического материала в межкристаллитное пространство с последующей их аморфизацией.

Недавно этот механизм был подтвержден при исследовании деформации ПП по механизму делокализованного или межкристаллитного крейзинга методом малоуглового рентгеновского рассеяния [12], что позволило уточнить и механизм некоторых структурных перестроек, характерных для полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга.

Длина фибрилл для полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, соответствует расстоянию между кристаллитами и составляет величину, не превышающую нескольких сотен нанометров. В то же время неоднократно [12, 37] было показано, что диаметр фибрилл в пористой структуре полимера, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, составляет 5–20 нм. Такое соотношение диаметра к длине фибриллярных агрегатов делает практически невероятным осуществление большой обратимой деформации полимеров, вытянутых по механизму делокализованного крей-

зинга, таким же образом, как это имеет место при классическом крейзинге.

Действительно, "коагуляционный" механизм усадки полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга, предусматривает возможность их сворачивания, т.е. возможность проявления гибкости фибрillами, соединяющими стенки крейзов. В случае классического крейзинга это вполне возможно, так как при диаметре в несколько нанометров длина фибрill в индивидуальных крейзах составляет микロン и даже миллиметры. Отсутствие гибкости в фибрillах полимера, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, вынуждает признать, что механизм усадки полимера в этом случае принципиально иной.

Подытоживая изложенное, можно заключить, что делокализованный крейзинг в жидких средах – это особый вид неупругой деформации кристаллизующихся полимеров, имеющий ряд принципиальных отличий от хорошо изученного классического крейзинга. Эти отличия кратко можно сформулировать следующим образом.

Инициирование классических крейзов обусловлено дефектностью поверхности реального исходного полимера, содержащего большое количество микродефектов, различающихся по степени опасности. Зарождение каждого отдельного крейза носит локально-критический характер, и плотность крейзов зависит от условий деформирования и совершенства поверхности полимера. Как только на одном из структурных дефектов поверхности полимера происходит зарождение крейза, дальнейший рост крейза осуществляется в направлении, перпендикулярном направлению одноосной вытяжки в относительно однородной упругой среде. Для кристаллического полимера упругие свойства аморфной и кристаллической составляющих практически одинаковы, когда аморфная составляющая полимера находится ниже температуры стеклования. В этом случае в процессе роста в такой среде крейз "не замечает" кристаллической фазы полимера, и деформирование протекает по механизму классического крейзинга. Такого рода поведение характерно для многих кристаллических полимеров и, например, наблюдается при деформировании ПП и ПЭ при низких температурах [12, 50] или для термически закристаллизованного ПЭТФ [52].

В случае классического крейзинга стадия роста крейза в направлении, перпендикулярном направлению холодной вытяжки, переходит в стадию уширения крейза, при котором происходит постепенное перетекание блочного полимера в ориентированное состояние. Стадия уширения крейзов сопровождается значительным увеличением длины фибрill. В результате фибрillы приобретают достаточную гибкость и подвижность для активного взаимодействия [25]. Именно гибкостью фибрill в структуре классического крейза обусловлены процессы их коагуляции при удалении активной жидкости или замене ее на менее поверхностно-активную. В свою очередь процессы такого рода коагуляции обусловливают большие обратимые деформации крейзованного полимера [23], процесс коллапса структуры при высоких степенях вытяжки [16], а также образование плотного слоя фибрillизованного полимера, возникающего на поверхности крейзов [44, 45].

При делокализованном крейзинге образования длинных гибких структурных элементов не происходит. В результате этого для полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, не наблюдается выраженного коллапса пористой структуры (рис. 1), большие обратимые деформации, видимо, носят энтропийный характер [49], а при удалении активной жидкости возникает открытопористый материал [12, 43].

Необходимым условием для реализации делокализованного крейзинга является максимальная структурная неоднородность полимера на микроравнине. Такого рода микронеоднородность характерна для всех кристаллических полимеров, которые представляют собой двухфазные системы, составленные мелкими кристаллитами (~100 Å), равномерно распределенными в разупорядоченной аморфной матрице. Для того, чтобы при растяжении полимера (как это имеет место при делокализованном крейзинге) происходила одновременная деформация всех его аморфных прослоек, необходима значительная разница в свойствах аморфной и кристаллической составляющей. Такой разницы удается достичь в том случае, если аморфная составляющая полимера находится в высокоэластическом состоянии.

В связи с этим становится понятной роль пластифицирующей жидкости в реализации делокализованного крейзинга. В результате набухания в присутствии активного растворителя происходит пластификация аморфных областей и их переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние [14]. В этом случае деформирование пластифицированного полимера в присутствии пластифи-

цирующей или адсорбционно-активной жидкости протекает по механизму делокализованного крейзинга.

Важно отметить, что, как было показано выше, различие в механическом поведении аморфной прослойки и кристаллической фазы может быть изменено постепенно (изменением концентрации пластификатора в аморфных областях или температурой и продолжительностью отжига в случае ПП), в результате чего удается осуществить постепенный переход от одного вида крейзинга к другому через ряд промежуточных состояний (рис. 10).

Принцип увеличения различий в свойствах аморфной и кристаллической фаз лежит в основе реализации делокализованного крейзинга в случае ПП при его отжиге. Этот принцип в конечном итоге, видимо, приводит к ситуации, когда для инициирования делокализованного крейзинга не требуется активная жидкость, т.е. реализуется структура типа *hard elastic*. В этом случае из-за сильных различий в свойствах кристаллической и аморфной фаз неупругая деформация осуществляется в первую очередь путем раздвижения кристаллитов и роста микропустот в разрыхленных аморфных областях. Очевидно, что при такой деформации существует только стадия уширения этих областей по всему объему одновременно, и отсутствуют стадии зарождения и поперечного роста, характерные для классического крейзинга. Поскольку аморфная составляющая кристаллического полимера делокализована по всему объему полимера, развитие пористости, зарождающейся в этих областях, также будет делокализовано по всему объему полимера.

Понятно, что при таком механизме деформации с одновременным растяжением всех аморфных прослоек количество мест неупругой деформации предопределено количеством прослоек, определяющихся исходной надмолекулярной кристаллической структурой полимера, которое не будет зависеть от внешних условий. Именно поэтому для случая делокализованного крейзинга не наблюдается эффекта числа места локализованной пластической деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kambour R.P. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. № 1. P.1.
2. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 1.
3. Friedrich K. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 266.
4. Kramer E.J., Berger L.L. // Adv. Polym. Sci. 1990. V. 91/92. P. 1.
5. Narisawa J., Jee A.F. // Mater. Sci. Technol. 1993. V. 12. P. 701.
6. Donald A.M. // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young B.Y. London: Chapman and Hall, 1997. P. 265.
7. Cannon S.J., McKenna G.B., Statton W.O. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1976. V. 11. P. 209.
8. Adams W.W., Yang D., Thomas E.L. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. P. 2239.
9. Tunigami T., Yamaura K., Matsuzawa S., Ohsawa K., Mijasaka K. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 4491.
10. 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. 380.
11. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
12. Быкова И.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1997.
13. Ефимов А.В., Бондарев В.В., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1640.
14. 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.
15. Ярышева Л.М., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 529.
16. Волынский А.Л., Алексеров А.Г., Гроховская Т.Е., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
17. Волынский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 314.
18. Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 913.
19. Brown H.R., Kramer E.J. // J. Macromol. Sci., Phys. 1981. V. 19. № 3. P. 487.
20. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2345.

21. Уколова Е.М., Шматок Е.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 64.
22. Волынский А.Л., Уколова Е.М., Ярышева Л.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 593.
23. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
24. Ефимов А.В., Бондарев В.В., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 804.
25. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam.: Elsevier, 1995.
26. Шматок Е.А., Козлова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1428.
27. Шматок Е.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1752.
28. Шматок Е.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 691.
29. Шматок Е.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 577.
30. Шматок Е.А., Калинина С.В., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1282.
31. McAlister P.B., Carter T.J., Hinde R.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 1. Р. 49.
32. Grembowicz J., Zan J.F., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1984. № 71. Р. 19.
33. Шипачева Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1974.
34. Vittoria V., Riva F. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. Р. 1975.
35. De Candia F., Russo R., Vittoria V. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 6. Р. 689.
36. Волынский А.Л., Луковкин Г.М., Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2357.
37. Шматок Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
38. Уколова Е.М., Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 291.
39. Ярышева Л.М., Чернов И.В., Кабальнова Л.Ю., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. Т. 31. № 7. С. 1544.
40. Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
41. Berger L.L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 7. Р. 3162.
42. Волынский А.Л., Москвина М.А., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1833.
43. Шматок Е.А., Стаканова С.В., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2343.
44. Волынский А.Л., Москвина М.А., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 694.
45. Волынский А.Л., Шелехин А.Б., Бекман И.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1731.
46. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Луковкин Г.М., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1456.
47. Volkov A.V., Moscvina M.A., Arzhakova O.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // J. Thermal. Anal. 1992. V. 38. Р. 1311.
48. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1986.
49. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2445.
50. Peterlin A., Olf H.G. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1975. V. 13. Р. 243.
51. Лихтман В.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
52. Волынский А.Л., Белов Ю.С., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 813.
53. Синевич Е.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1912.
54. Щерба В.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1990.
55. Уколова Е.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
56. Зезин А.Б., Эльцефон Б.С. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1976. Т. 10. С. 96.
57. Волынский А.Л., Уколова Е.М., Ярышева Л.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 859.

Delocalized Solvent Crazing of Polymers

A. L. Volynskii, O. V. Arzhakova, L. M. Yarysheva,
and N. F. Bakeev

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—Experimental data concerning a specific mode of inelastic deformation of crystallizable polymers in the presence of liquid media, in other words, delocalized solvent crazing, are reviewed. The characteristic features of this mode of polymer deformation are revealed, and its principal difference from classical solvent crazing is described. The data available on the mechanism of this phenomenon are analyzed.