

УДК 541.64:539.3

ДИНАМИКА КРЕЙЗИНГА ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ¹

© 2001 г. А. Л. Волынский, Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев

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

Проведен анализ особенностей динамики крейзинга полимеров в жидкых адсорбционно-активных средах. Показано, что крейзинг полимера в этих средах является сложным многоступенчатым процессом. Первая стадия его – инициирование крейзов – связана с микроскопической дефектностью реального полимера и контролируется критерием Гриффита. Рост и уширение крейзов – типичные термоактивируемые процессы пластической деформации полимера. Их статистический характер обусловлен тесной взаимосвязью со стадией инициирования, которая в свою очередь обусловлена поверхностью микродефектностью реального полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Существует три фундаментальных вида реализации пластической деформации твердых полимеров в различных условиях: сдвиговая деформация [1], крейзинг полимера [2] или процесс шейкообразования [3]. Все они достаточно хорошо изучены и описаны. Тем не менее, крейзинг до сих пор часто рассматривают как некий побочный процесс, сопровождающий нехрупкое разрушение твердых полимеров [4]. Это положение в какой-то мере справедливо по отношению к “сухому” крейзингу, т.е. по отношению к крейзингу полимера, реализуемому на воздухе. Последний вид крейзинга изучен достаточно подробно, и существует несколько отличных обзоров [4–7], описывающих его основные особенности.

Крейзинг полимеров в жидких средах изучен несколько в меньшей степени, хотя и он является предметом рассмотрения вполне обстоятельных обзоров [8, 9]. К сожалению, в них не был дан анализ динамики крейзинга как самостоятельного вида пластической деформации твердых полимеров. Тем не менее этот вид крейзинга в полной мере может быть назван особым видом неупругой деформации твердых полимеров, а не только неким частным явлением, сопровождающим их

разрушение. По существу процесс крейзинга полимера состоит в ориентационном превращении полимера в высокодисперсное фибриллизованное состояние под действием растягивающей нагрузки. В жидких средах полимеры могут деформироваться по механизму классического крейзинга на многие сотни процентов, не уступая по этому показателю такому хорошо изученному процессу, как холодная вытяжка. Более того, крейзинг полимеров, также как и традиционное ориентационное вытягивание их, в настоящее время находит и свое практическое использование [10, 11].

Естественно, что для анализа крейзинга полимеров в жидкой среде можно использовать подходы, которые обычно используют для анализа других видов пластической деформации [12, 13]. В случае крейзинга развитие неупругой деформации полимеров, по крайней мере на первых этапах деформации, локализовано в крейзах – узких зонах, содержащих микропустоты. Это обстоятельство позволяет легко регистрировать возникновение и развитие крейзов прямыми микроскопическими методами. Например, на рис. 1 представлена электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного в адсорбционно-активной среде (ААС). Фактически на этом снимке показан момент развития деформации по механизму классического крейзинга в жидкой среде и зафиксировано состояние полимера в момент достижения им удлинения 100%. Хорошо видно, что такой образец действительно имеет множество областей пластически деформирован-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33459а) и фонда Университеты России (код проекта 015060206).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович, Ярышева Лариса Михайловна).

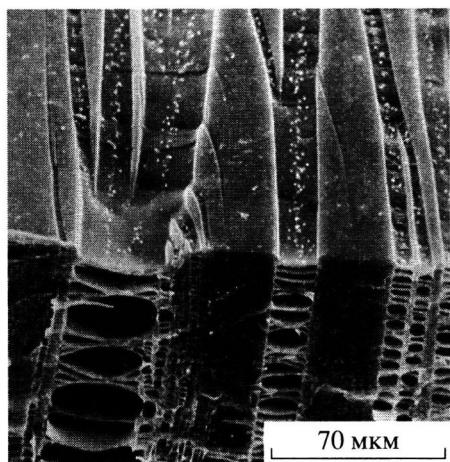


Рис. 1. Электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного на 100% в ААС (пропаноле) при комнатной температуре.

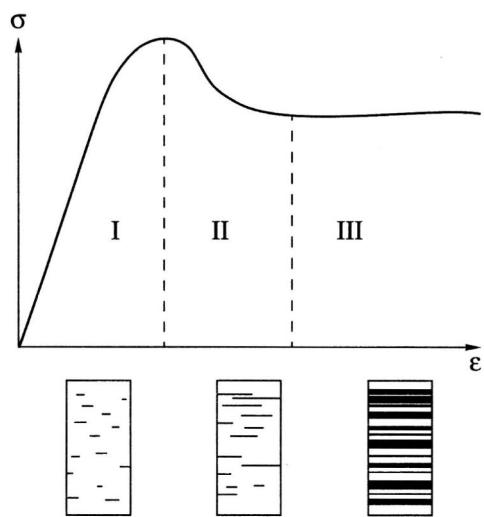


Рис. 2. Кривая растяжения ПЭТФ в ААС (пропаноле) и схематическое изображение отдельных стадий крейзинга полимера: I – инициирование крейзов, II – рост крейзов, III – уширение крейзов.

ного, фибрillизованного материала, содержащего микропустоты. В то же время нетрудно заметить, что часть этих областей (крейзов) пересекла все сечение полимера и увеличила свои размеры в направлении оси растяжения (стадия уширения). Другая часть крейзов, хотя и пересекла сечение полимера, еще не успела существенно увеличить свои размеры вдоль оси растяжения. Еще одна часть крейзов продолжает расти в направлении, перпендикулярном оси растяжения (стадия роста крейзов), о чем свидетельствует наличие их острых вершин.

Цель настоящего обзора – анализ динамики крейзинга полимеров в жидких средах и, в частности, выяснение физических причин, определяющих столь необычное неоднородное развитие этого вида пластической деформации (рис. 1). Авторы также ставят своей целью сформулировать общий механизм крейзинга полимеров в жидких средах, учитывающий все многообразие имеющихся экспериментальных данных.

Основные стадии крейзинга полимера в жидкой среде

Как было отмечено выше, процесс зарождения и развития крейзов легко может быть зарегистрирован и изучен в прямых микроскопических экспериментах [14]. Именно таким образом в работе [15] была установлена многостадийность крейзинга и его взаимосвязь с механическим откликом деформируемого полимера. На рис. 2 схематически представлены основные особенности крейзинга полимера в жидкой среде при его растяжении с постоянной скоростью и проведено со-поставление картины крейзинга полимера, полученное в прямых микроскопических наблюдениях, с соответствующей кривой растяжения. Хорошо видно, что на первых этапах растяжения полимера (до предела текучести – область I на кривой растяжения) на его поверхности зарождается определенное количество крейзов.

Зародившиеся крейзы при дальнейшем растяжении растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера, сохраняя практически постоянную и очень небольшую (доли микрона) ширину (стадия роста крейзов). Это продолжается до тех пор, пока растущие крейзы не пересекут поперечное сечение образца (область II), что соответствует выходу кривой растяжения на плато (рис. 2). Далее начинается следующая стадия крейзинга полимера в жидкой среде – уширение крейзов, когда проросшие через все сечение полимера крейзы увеличивают свои размеры в направлении оси растяжения (область III). Очевидно, что при этом происходит основное превращение полимера в ориентированное состояние.

При крейзинге полимера в ААС наблюдается еще одна стадия. Когда значительная часть полимера переходит в ориентированное фибрillизованное состояние, начинается коллапс пористой структуры. Для этой стадии характерно заметное уменьшение поперечного сечения деформируемого образца, сопровождающееся уменьшением его пористости [16], среднего размера пор и удельной поверхности [17, 18]. Указанная стадия крейзинга полимера в ААС не связана непосред-

ственno с его динамикой, а обусловлена главным образом структурными перестройками, происходящими в высокодисперсном материале крейзов [19]. Поэтому в рамках настоящего обзора мы не будем рассматривать эту стадию крейзинга. Наконец, заключительной стадией деформации является макроскопическое разрушение ориентированного полимера.

Необходимо отметить, что корреляция различных стадий крейзинга с механическим откликом деформируемого полимера была обнаружена не только в случае постоянной скорости растяжения, но и при растяжении под действием постоянного напряжения (условия ползучести) [20].

Прямые микроскопические наблюдения позволяют подробно исследовать и охарактеризовать каждую из рассмотренных выше стадий.

Стадия инициирования крейзов

В работе [21] с использованием микрофотосъемки был проведен прямой подсчет числа возникающих крейзов от ряда внешних факторов. На рис. 3 представлена зависимость плотности зарождающихся крейзов от величины постоянного растягивающего напряжения ПЭТФ, находящегося в ААС. Очень важно отметить, что возрастание нагрузки приводит к нелинейному увеличению числа рождающихся крейзов.

Другим важным фактором, влияющим на число рождающихся крейзов, является природа ААС, вернее ее способность понижать межфазную поверхностную энергию полимера. На рис. 4а представлена зависимость числа возникающих крейзов от межфазной поверхностной энергии ПЭТФ в условиях действия постоянной нагрузки в различных ААС. Величина межфазной поверхностной энергии в данном случае была вычислена по методу Оуэнса–Вендта [22], поскольку прямое ее определение для жидкостей, хорошо смачивающих полимер, в настоящее время является нерешенной задачей. Тем не менее, можно отметить, что величина межфазной поверхностной энергии при прочих равных условиях, сильнейшим образом влияет на число зарождающихся крейзов: чем ниже межфазная поверхностная энергия полимера, тем больше число зарождающихся крейзов.

Необходимо отметить, что существует возможность более корректной оценки межфазной поверхностной энергии твердого тела. Эта возможность связана с определением контактных углов смачивания [23] в тех случаях, когда они могут быть надежно измерены. Такая возможность возникает при использовании жидкостей не слишком

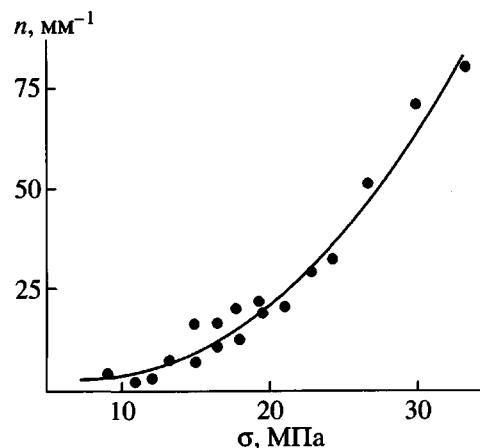


Рис. 3. Зависимость плотности возникающих крейзов при растяжении ПЭТФ в пропаноле от величины постоянной нагрузки.

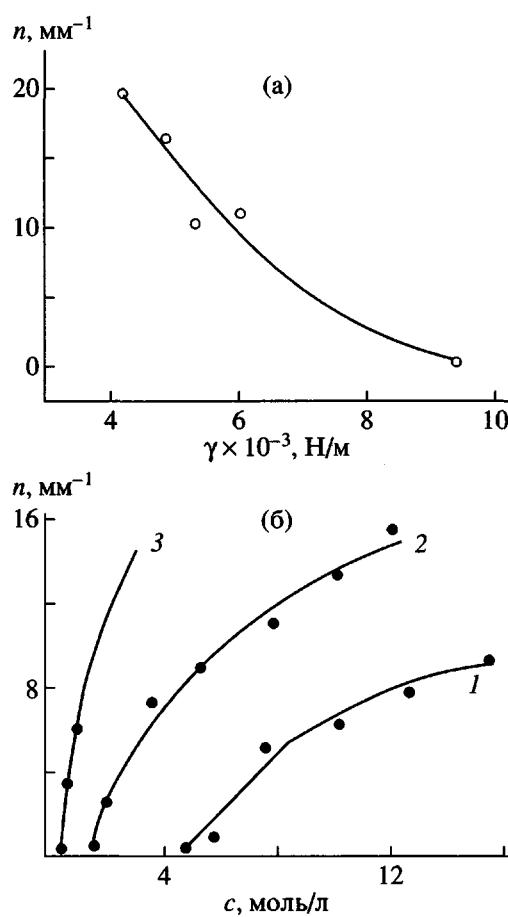


Рис. 4. Зависимость плотности крейзов, возникающих в ПЭТФ при действии постоянной растягивающей нагрузки (23.3 МПа), от величины поверхностного натяжения на границе полимер–жидкая среда (а) и от концентрации алифатических спиртов (1 – этанол, 2 – пропанол, 3 – бутанол) в воде (б).

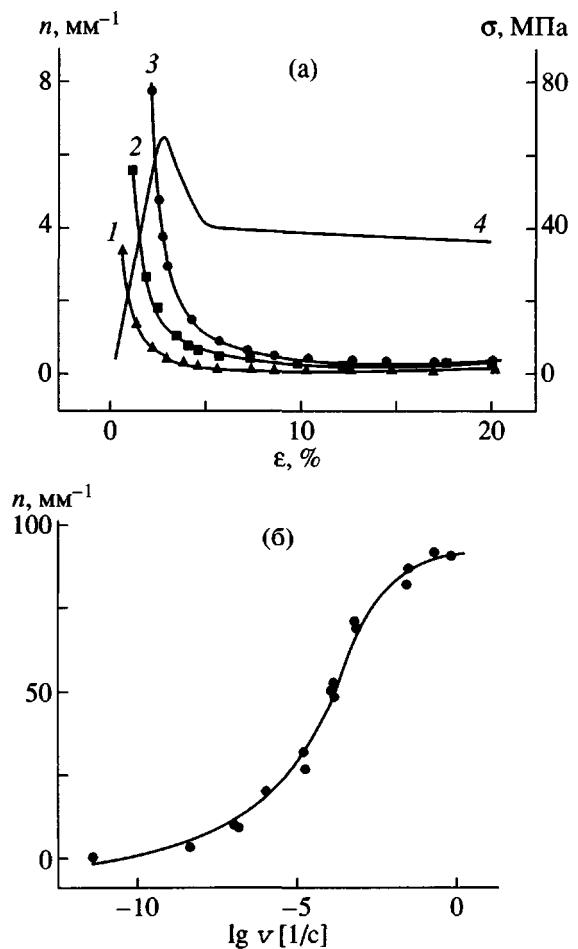


Рис. 5. Зависимость плотности крейзов, возникающих в ПЭТФ, от деформации при его растяжении в этаноле со скоростью 8.3×10^{-6} (1); 3.3×10^{-5} (2); 1.7×10^{-4} м/с (3) (а), и от скорости растяжения на 20% в этаноле (б). 4 – кривая растяжения ПЭТФ в этаноле со скоростью 1.7×10^{-4} м/с.

хорошо взаимодействующих с полимером, т.е. жидкостей, для которых контактный угол смачивания достаточно велик. Указанный подход был впервые обоснован в работе [24], где в качестве AAC использовали водные растворы алифатических спиртов. Этот выбор был обусловлен двумя причинами. Во-первых, использование водных растворов алифатических спиртов позволяет плавно и в широких пределах изменять поверхностную активность AAC, характеризуя ее измерением контактных углов смачивания. Во-вторых, в этом случае можно проверить выполнимость адсорбционного правила Дюкло–Траубе, которое неоднократно было продемонстрировано при оценке вида взаимодействия деформируемый полимер–жидкая среда [25, 26]. Это правило заключается в том, что в результате адсорбции поверхностно-

активного вещества одинаковое понижение поверхностной энергии на границе раздела фаз при прочих равных условиях достигается в том случае, когда мольная концентрация предыдущего гомолога в ~3 раза больше, чем последующего.

На рис. 4б представлена зависимость числа возникающих крейзов (в условиях действия постоянного напряжения) от концентрации водного раствора алифатического спирта, используемого в качестве AAC. Хорошо видно, что в этом случае правило Дюкло–Траубе прекрасно выполняется. Более того, как следует из рис. 4б, для каждого из спиртов существует область “безопасных” концентраций, т.е. концентраций, ниже которых при данном напряжении крейзы в образце не возникают. Важно отметить, что эта пороговая концентрация также изменяется от одного гомолога к другому в соответствии с правилом Дюкло–Траубе.

Понижение уровня прикладываемого напряжения при растяжении ПЭТФ в водно-спиртовых смесях приводит к закономерному уменьшению количества возникающих крейзов подобно тому, как это наблюдается при использовании чистых спиртов (рис. 3). В то же время при понижении прикладываемого постоянного напряжения закономерно увеличивается концентрация каждого из спиртов, ниже которой крейзинг не инициируется [14].

Все рассмотренные выше особенности стадии инициирования крейзов можно проследить и в условиях растяжения полимера в AAC с постоянной скоростью. На рис. 5а кривая растяжения полимера в AAC сопоставлена с кривой накопления крейзов, полученной в прямых микроскопических наблюдениях. Эти данные позволяют сделать два важных вывода. Во-первых, существует область деформаций, при которых вообще не удается зарегистрировать крейзы. Хотя эта область невелика (1–3%), она регистрируется достаточно надежно. Во-вторых, увеличение количества рождающихся крейзов наблюдается до тех пор, пока в деформируемом образце нарастает напряжение. Достижение предела текучести и последующий спад напряжения практически останавливают процесс зарождения новых крейзов.

Взаимосвязь крейзинга полимера с его механическим откликом не является целью настоящего обзора, хотя такая связь существует [19]. Отметим лишь, что увеличение скорости растяжения смещает всю кривую растяжения в область более высоких напряжений и немедленно отражается на числе зарождающихся крейзов. На рис. 5б представлены данные подсчета возникших в образце крейзов при его деформации

в ААС в широком диапазоне скоростей растяжения [27]. Хорошо видно, что увеличение скорости растяжения, или, что то же, увеличение напряжения в образце, ведет к резкому росту числа зарождающихся крейзов. Уменьшение скорости растяжения (напряжения) наоборот понижает число зарождающихся крейзов, и может быть достигнут столь низкий уровень напряжения, что в образце зародится только один крейз [28]. В этом случае все ориентационное превращение полимера будет происходить только в одной локальной зоне (крейзе) подобно тому, как это наблюдается при растяжении полимера на воздухе с формированием шейки.

Рассмотрение экспериментального материала, представленного в настоящем разделе, позволяет заключить, что стадия инициирования крейзов независимо от способа нагружения полимера в жидкой среде имеет ряд важных особенностей. Количество рождающихся крейзов зависит от уровня приложенного напряжения и природы ААС.

Стадия роста крейзов

Рассмотрим теперь, каким образом происходит развитие ансамбля зародившихся в полимере крейзов (рис. 1). Прямое микроскопическое исследование крейзинга полимера в жидкой среде, впервые выполненное в работах [14, 29], оказалось весьма эффективным. Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 6. Эти данные получены при микрофотосъемке полимера непосредственно в процессе его растяжения с постоянной скоростью. Сразу же отметим, что, как показано в работе [14], различные условия нагружения полимера приводят к аналогичным последствиям в отношении второй стадии крейзинга полимера в жидкой среде – стадии роста крейзов. Независимо от того, как растягивают полимер (с постоянной скоростью или под действием постоянной нагрузки), деформация развивается путем роста сообщества крейзов таким образом, как показано на рис. 6.

Рисунок 6 демонстрирует чрезвычайно важные фундаментальные особенности крейзинга полимера в жидкой среде. Во-первых, зависимость длины каждого крейза от времени деформации носит линейный характер независимо от вида нагружения. Это означает постоянство скорости его роста. Во-вторых, характер развития индивидуальных крейзов свидетельствует о том, что первыми зарождаются крейзы, имеющие наивысшие скорости роста. Именно об этом свидетельствует “веероподобное” сообщество зависимостей длины индивидуальных крейзов от време-

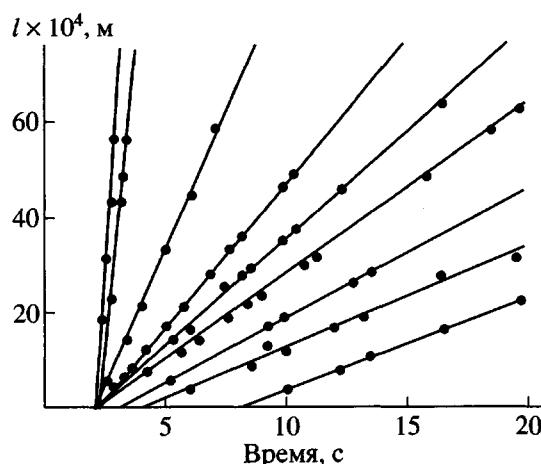


Рис. 6. Типичная зависимость длины крейзов, растущих в ПЭТФ при его деформировании в этаноле со скоростью 1.67×10^{-4} м/с от времени растяжения.

ни действия нагрузки. В противном случае, хотя бы некоторые из этих зависимостей должны были бы при определенных временах развития деформации пересекаться. И наконец, хотя каждый отдельный крейз растет с постоянной скоростью, сами величины этих скоростей не одинаковы. Как следует из рис. 6, различие в скоростях роста достаточно велико, в связи с чем в работах [14, 29] исследование этой стадии крейзинга проводили, анализируя соответствующие кривые распределения по скоростям роста индивидуальных крейзов. Распределения по скоростям роста крейзов прекрасно воспроизводятся, если число измерений достаточно велико (не менее 200) [29]. Интересно, что в работе [30] столь сильное различие в скоростях роста индивидуальных крейзов было ошибочно принято за разброс экспериментальных данных.

Типичные результаты статистической обработки данных по скоростям роста индивидуальных крейзов представлены на рис. 7. Хорошо видно, что распределения по скоростям роста имеют отчетливо выраженный максимум, соответствующий наиболее вероятной скорости роста. Увеличение скорости растяжения сдвигает максимум на кривых распределений в область высоких скоростей роста и заметно увеличивает их ширину. На рис. 8 кривые растяжения полимера на воздухе (5) и в этаноле (4) сопоставлены с дифференциальной кривой распределения по скоростям роста. Из рисунка следует, что наиболее быстро растущие крейзы возникают первыми (при малых значениях деформации) в области предела текучести на кривой растяжения. Достижение предела текучести не только резко уменьшает число

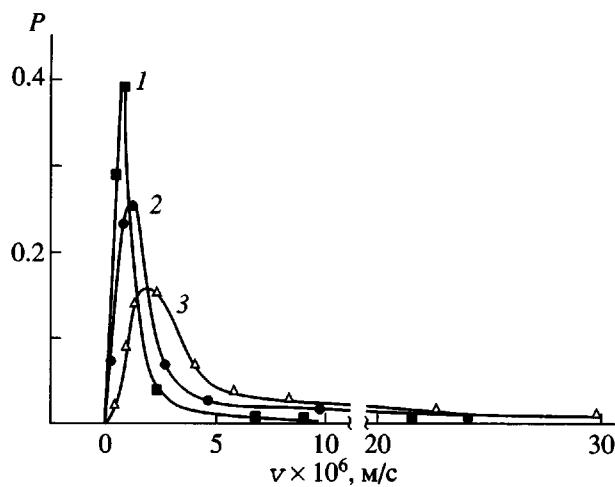


Рис. 7. Кривые распределения по скоростям роста крейзов при растяжении образцов ПЭТФ в этаноле со скоростью 8.3×10^{-6} (1), 3.3×10^{-5} (2) и 1.7×10^{-4} м/с (3).

рождающихся крейзов, но и катастрофически уменьшает скорость роста крейзов, рождающихся на этом этапе растяжения (ср. рис. 5а и 8). Последние данные демонстрируют отчетливую связь между двумя первыми стадиями крейзинга – инициированием и ростом крейзов.

Как было отмечено выше, условия нагружения не влияют принципиальным образом на основные особенности крейзинга полимера в жидких средах. Тем не менее, условия растяжения при постоянном напряжении (условия ползучести) кажутся более удобными для анализа этого явления. Дело в том, что при растяжении с постоянной скоростью напряжение в деформируемом образце изменяется сложным образом (рис. 2, 5а, 8), что может затруднить интерпретацию экспериментальных данных. На рис. 9 представлены распределения по скоростям роста крейзов, полученные при растяжении ПЭТФ в ААС при постоянном напряжении. Хорошо видно, что и в этом случае реализуются распределения с хорошо выраженным максимумом и асимметричные по форме. Увеличение напряжения сдвигает кривые распределений в сторону больших скоростей роста крейзов, что полностью соответствует данным, полученным при постоянной скорости растяжения (рис. 7).

Стадия роста крейзов имеет ярко выраженный статистический характер, а максимум на кривой распределения соответствует наиболее вероятной скорости роста крейзов для данного полимера в данных условиях. Анализ этой величины в за-

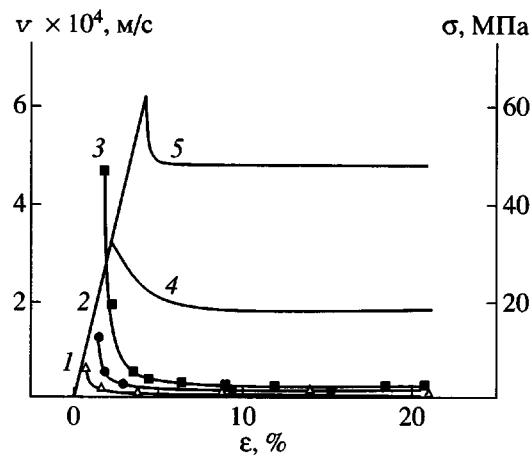


Рис. 8. Дифференциальные зависимости скоростей роста крейзов в образцах ПЭТФ при их растяжении в этаноле со скоростью 8.3×10^{-6} (1), 3.3×10^{-5} (2) и 1.7×10^{-4} м/с (3) от величины деформации; 4 и 5 – кривые растяжения ПЭТФ со скоростью 1.58×10^{-4} м/с в этаноле и на воздухе соответственно.

висимости от различных внешних условий дает важную информацию о механизме крейзинга полимера в жидких средах, и, в частности, позволяет использовать традиционный кинетический подход Эйринга–Лазуркина [12, 13] для определения структурных и энергетических параметров крейзинга полимера в жидкой среде.

На рис. 10 представлены зависимости наиболее вероятных скоростей роста крейзов (скорости, отвечающие максимуму на кривых распределений по скоростям роста крейзов) от напряжения (10а) и температуры (10б). Хорошо видно, что эти зависимости имеют линейный характер, а серии полученных кривых сходятся в обоих случаях

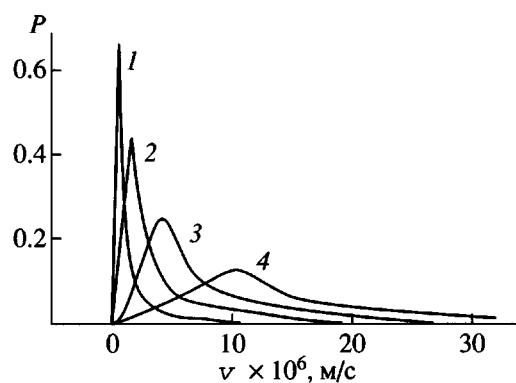


Рис. 9. Кривые распределения по скоростям роста крейзов при растяжении образцов ПЭТФ в пропаноле в условиях действия постоянной нагрузки 14.9 (1), 16.4 (2), 17.9 (3) и 19.3 МПа (4).

в полюсе. Наличие полюса неоднократно наблюдали ранее при анализе различных процессов разрушения и деформации твердых тел. Не обсуждая причин существования полюса, отметим, что такого рода зависимости характерны для типичных активационных процессов. Данные рис. 10 были обработаны с помощью уравнения Эйринга–Лазуркина [14]. Такая обработка дает значение энергии активации 224 кДж/моль при использовании в качестве ААС пропанола. Это значение близко к величинам, полученным при исследовании скорости роста полос сдвига в ПС [5]. Итак, переход полимера в ориентированное состояние при крейзинге в жидкой среде является типичным термически активируемым процессом пластической деформации.

Рассмотрим, какие именно свойства ААС определяют динамику перехода полимера в ориентированное состояние при его крейзинге в жидкой среде. На рис. 11 представлены распределения по скоростям роста крейзов, полученные для ПЭТФ при его деформировании в условиях постоянной нагрузки в среде четырех алифатических спиртов, являющихся членами одного гомологического ряда. Несмотря на постоянство напряжения, кривые распределения закономерно изменяются. Очевидно, что в рассматриваемом случае все изменения в распределениях по скоростям роста обусловлены исключительно природой ААС, поскольку остальные условия деформации были одинаковы. Эволюция распределений при переходе от одного члена гомологического ряда спиртов к другому заключается в том, что с уменьшением молекулярной массы спирта распределение заметно уширяется, а значение наиболее вероятной скорости роста крейзов возрастает.

Можно предположить, что изменение в распределениях по скоростям роста крейзов связано, в частности, с транспортными свойствами жидкой среды. Дело в том, что развитие крейзов возможно только в том случае, когда ААС своевременно и в достаточном количестве поступает в места ориентационного превращения полимера (вершину крейза). На рис. 12 представлена зависимость наиболее вероятной скорости роста крейзов от вязкости среды при деформировании полимера в гомологическом ряду алифатических спиртов. Чем большее вязкость среды, в которой ведут деформацию полимера, тем ниже средняя скорость роста крейзов. Сделанное предположение кажется тем более вероятным, что увеличение скорости деформирования полимера в ААС может приводить к полному подавлению крейзинга [31, 32]. Этот эффект, очевидно, наблюдается в тех случаях, когда скорость деформации полимера становится

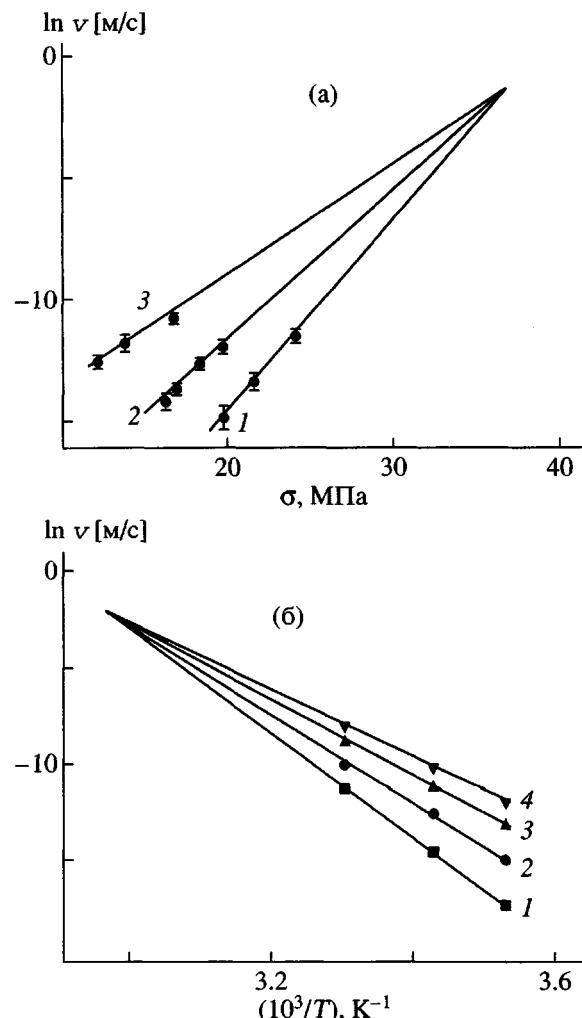


Рис. 10. Зависимость наиболее вероятной скорости роста крейзов в ПЭТФ при его растяжении в пропаноле при температуре 10 (1), 20 (2) и 30°C (3) от величины постоянной нагрузки (а) и от обратной температуры при напряжениях 15 (1), 18 (2), 21 (3) и 24 МПа (4) (б).

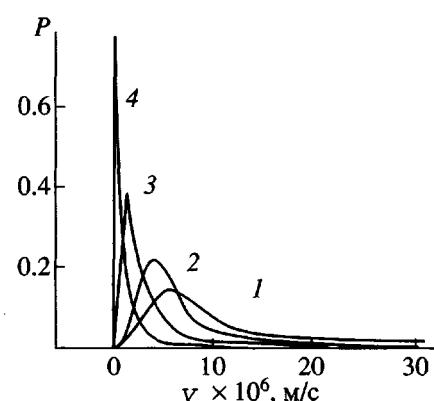


Рис. 11. Кривые распределения по скоростям роста крейзов при растяжении образцов ПЭТФ под действием постоянной нагрузки 17.9 МПа в этаноле (1), пропаноле (2), бутаноле (3) и гексаноле (4).

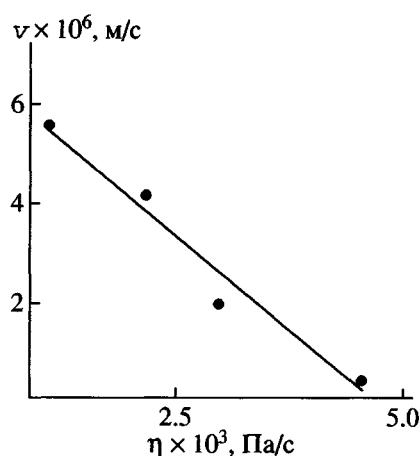


Рис. 12. Зависимость наиболее вероятной скорости роста крейзов в ПЭТФ, растущих под действием постоянной нагрузки 17.9 МПа в тех же жидкостях, что и на рис. 11, от их вязкости.

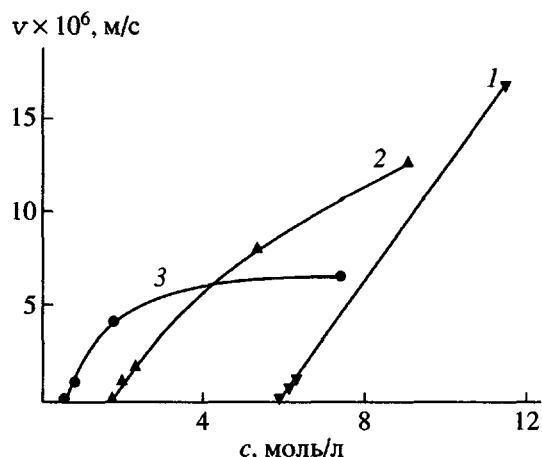


Рис. 13. Зависимость наиболее вероятной скорости роста крейзов в ПЭТФ при его растяжении под действием постоянной нагрузки 20 МПа в водных растворах этанола (1), пропанола (2), бутанола (3) от их концентрации.

настолько большой, что активная жидкость не “успевает” эффективно проникать в места активной деформации полимера (вершины крейзов) вследствие замедленности ее транспорта. В результате этого крейзинг в ААС при высоких скоростях растяжения развивается так же, как и на воздухе, т.е. путем формирования монолитной шейки.

Возникает вопрос: существуют ли какие-либо иные свойства жидкостей, способные влиять на скорость роста крейзов? Для ответа на этот вопрос в работе [33] в качестве ААС использовали водные растворы алифатических спиртов. Дело в том, что эти растворы в области невысокого содержания спирта имеют небольшие и близкие

значения вязкости, т.е. в этих средах транспортные свойства жидкости примерно одинаковы. На рис. 13 представлены зависимости наиболее вероятных скоростей роста крейзов в ПЭТФ при его растяжении в водных растворах алифатических спиртов. И в этом случае влияние ААС видно весьма отчетливо, что выражается в выполнении адсорбционного правила Дюкло–Траубе в области малых концентраций спирта и означает понижение межфазной поверхностной энергии, обусловленное адсорбцией поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз. На первый взгляд, мы сталкиваемся с противоречием: термодинамический, равновесный фактор (понижение межфазной поверхностной энергии) оказывает несомненное влияние на некий чисто кинетический, активационный процесс (скорость роста крейзов).

Итак, можно заключить, что стадия роста крейзов контролируется, по крайней мере, двумя факторами: кинетическим, связанным с доступом активной жидкости в зону неупругой деформации полимера (вершину крейза), и термодинамическим, определяющимся межмолекулярным взаимодействием полимер–жидкая среда.

Стадия уширения крейзов

Стадия уширения крейзов начинается с того момента, когда крейз пересечет поперечное сечение полимерного образца (рис. 2). Эта стадия имеет много общего со стадией роста крейзов, рассмотренной в предыдущем разделе. Уширение крейзов является типичным активационным процессом пластической деформации полимера [34]. Если проводить аналогию с растяжением полимера на воздухе, то можно полагать, что стадия роста крейзов соответствует стадии формирования шейки (область деформаций в окрестности предела текучести). Стадия же уширения крейзов в полной мере соответствует стадии превращения исходного полимера в “вещество” шейки (область плато на кривых растяжения). Именно на этой стадии происходит основной переход полимера в ориентированное состояние в процессе крейзинга полимера в жидкой среде.

Сходство стадий роста и уширения крейзов подчеркивают экспериментальные данные, полученные в работах [35, 36], где было показано, что во-первых, также как и на стадии роста, каждый отдельный крейз уширяется с постоянной скоростью и, во-вторых, каждый крейз имеет свою скорость уширения. Уширение крейзов, так же как и их рост, удобно анализировать с помощью соответствующих кривых распределения по скоростям их уширения. Из рис. 14 следует, что скорость

уширения, так же как и скорость роста (рис. 9), зависит от уровня внешней нагрузки. В работе [36] было показано, что на скорость уширения крейзов и, естественно, на соответствующие кривые распределения сильнейшим образом (аналогично процессу роста крейзов) влияют природа жидкой среды и температура. Другими словами, обе эти стадии крейзинга весьма похожи друг на друга и по своей природе являются типичными активационными процессами пластической деформации. Главное различие между ними, видимо, заключается в размере и геометрии зоны перехода полимера в ориентированное состояние (острый вершина крейза в первом случае и плоская стенка крейза – во втором) и, очевидно, в характере напряженного состояния в этой зоне.

Подробное микроскопическое исследование стадии уширения крейзинга полимера в жидкой среде позволило получить важные данные, без которых физическая картина этого явления была бы неполной. В первую очередь это касается установления связи между скоростью уширения крейза и его внутренней структурой. Такой вывод был сделан в работах [36, 37] на основании прямых микроскопических экспериментов, которые позволяют следить за перемещением стенки крейза вглубь неориентированного полимера под действием приложенной нагрузки. Одновременно с этим существует возможность оценивать и изменения в структуре крейза, поскольку световой микроскоп позволяет регистрировать оптическую плотность объекта, исследуемого на просвет. Оказалось, что при изменении напряжения, поддерживающего деформацию полимера, изменяется не только скорость уширения каждого крейза, но и оптическая плотность полимера внутри крейза. Указанное изменение оптической плотности, также как и скорость уширения крейзов, строго следует за изменением внешней нагрузки.

Этот результат весьма важен для понимания крейзинга полимера в жидкой среде как физического явления. Изменение оптической плотности, очевидно, связано с изменением внутренней структуры крейза, а именно с объемной долей V_f ориентированного материала в объеме крейза. В свою очередь, эта объемная доля однозначно связана со степенью вытяжки λ материала крейза

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

В микроскопических исследованиях, результаты которых приведены в работе [36], величину λ определяли прямым независимым способом с помощью специальных реперных меток, которые наносили на поверхность полимера до начала деформации. Такой подход дает возможность пря-

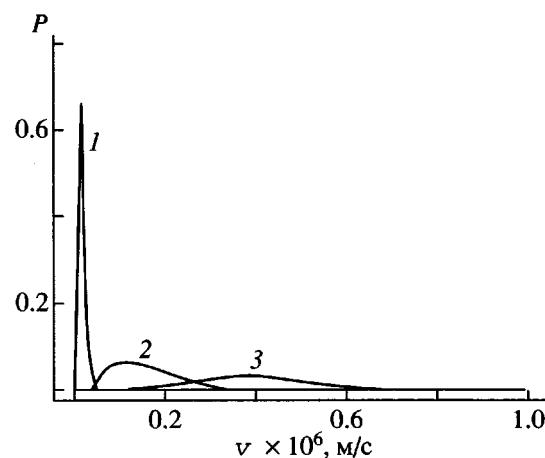


Рис. 14. Кривые распределения по скоростям уширения крейзов при растяжении образцов ПЭТФ в этаноле в условиях действия постоянной нагрузки 16.1 (1), 18.0 (2) и 19.6 МПа (3) при 20°C.

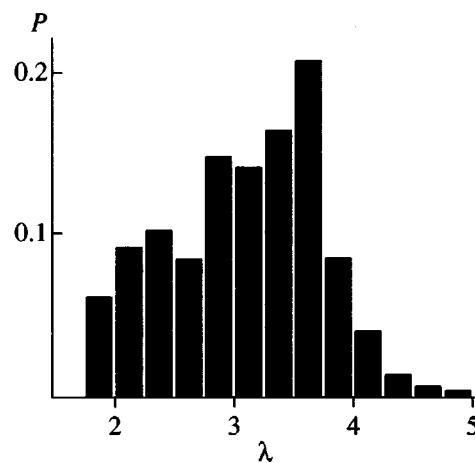


Рис. 15. Гистограмма распределения степени вытяжки ПЭТФ в крейзах, полученных при его растяжении в этаноле под действием постоянной нагрузки 16.4 МПа.

мого определения степени вытяжки в каждом индивидуальном крейзе в зависимости от условий деформирования.

Очевидно, что если скорость уширения каждого крейза однозначно связана со степенью вытяжки фибрillизованного материала внутри него, то должно существовать распределение не только по скоростям уширения, но и по степеням вытяжки в полимере, деформированном по механизму классического крейзинга. В работе [38] такое распределение действительно было обнаружено в прямых микроскопических экспериментах (рис. 15). Оказалось, что степень вытяжки не яв-

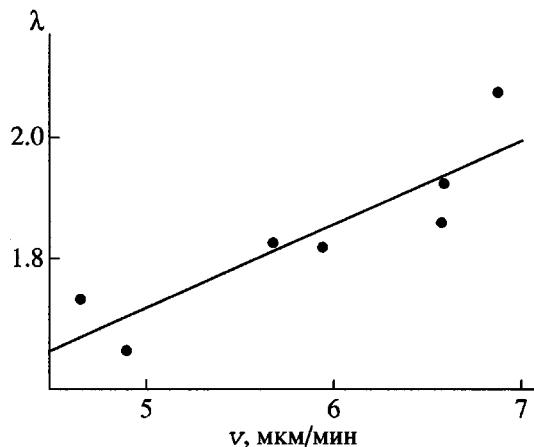


Рис. 16. Зависимость степени вытяжки ПЭТФ в крейзах от скорости их уширения в этаноле под действием постоянной нагрузки 12.6 МПа.

ляется одинаковой для различных крейзов, развивающихся в одном и том же образце при его деформировании в ААС. Как следует из рис. 15, наблюдается весьма широкое распределение по степеням вытяжки в крейзах (в рассматриваемом случае от 130 до 420%). В тех же температурно-скоростных условиях растяжение полимера на воздухе дает значение естественной степени вытяжки в шейке 310–320%. Важно отметить, что между степенью вытяжки полимера в объеме крейза и скоростью его уширения существует отчетливая связь. На рис. 16 представлена зависимость степени вытяжки в индивидуальном крейзе от скорости его уширения [36]. Хорошо видно, что чем выше эта скорость, тем больше степень вытяжки полимера в его объеме.

Подытоживая данные, касающиеся стадии уширения крейзов, можно заключить, что статистический характер динамики крейзинга полимера в жидких средах приводит к статистическим особенностям в структуре получаемого полимера.

Связь динамики крейзинга полимера в жидких средах с тонкой структурой крейзов

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о сложной связи между процессом развития (уширения) крейза и его внутренней структурой. Рассмотрим некоторые современные представления об этой связи. В настоящее время существует теория нестабильного мениска, позволяющая связать механическое напряжение, поддерживающее крейзинг, с диаметром возникающих фибрилл. Впервые представления о возможном механизме формирования фибрилл в структуре растущего крейза были сформулированы в работах

[39, 40]. Согласно этим представлениям, формирование фибриллярных агрегатов деформируемого полимера связано с явлением нестабильности мениска [41]. Это явление наблюдается при расширении слоя жидкости, например в узком зазоре между двумя раздвигаемыми стеклянными пластинами. Аналогичные по смыслу идеи были положены в основу модели уширения крейза [42]. При рассмотрении явления деформации полимера в узкой зоне между блочным и деформационно размягченным полимером последний разбивается на систему пальцеобразных менисков (фибрилл).

Важным достоинством этой теории является установление количественной связи между рядом величин, определяемых экспериментально:

$$\sigma d = 8\Gamma(V_f)^{1/2}, \quad (2)$$

где σ – напряжение, d – диаметр фибрилл в структуре крейза, Γ – величина удельной поверхностной энергии и V_f – объемная доля фибрилл в структуре крейза.

Как видно, формула (2) легко может быть проверена, поскольку как ее правая, так и левая части содержат независимо измеряемые в эксперименте величины. Из формулы (2) следует, что произведение $\sigma d = \text{const}$. Эта формула была подвергнута многочисленным экспериментальным проверкам, поскольку в настоящее время разработаны надежные методы определения среднего диаметра фибрилл в крейзах с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния [43, 44], малоугловой дифракции электронов [45, 46], проникновения жидкости под действием градиента давления [47]. Впервые выполнение правила $\sigma d = \text{const}$ было экспериментально обнаружено в работе [48], где методом малоуглового рентгеновского рассеяния определили диаметр фибрилл, образующихся при сухом крейзинге ПК и ПММА. Произведение σd оказалось постоянным для широкого диапазона температур и скоростей растяжения. В дальнейшем это правило было продемонстрировано для самых разнообразных полимеров при их крейзинге как на воздухе [49, 50], так и в ААС [51, 52].

В контексте настоящего обзора важно отметить, что крейзинг полимера в ААС позволяет оценить такую важную характеристику, как межфазную поверхностную энергию полимера. Эта оценка для ПЭТФ и ПК была сделана в работе [52], в которой получено разумное значение межфазной поверхностной энергии полимера и изучено влияние на нее ААС.

В работе [53] была установлена важная связь между диаметром фибрилл в структуре крейза и поверхностной активностью жидкой среды.

На рис. 17 представлена зависимость среднего диаметра фибрillard в крейзах ПЭТФ, определенного методом малоуглового рентгеновского рассеяния, от концентрации водного раствора пропилового спирта, в котором проводили деформацию полимера. Из рисунка следует, что природа ААС сильно влияет на диаметр фибрillard в структуре крейза. Нетрудно заметить, что средний диаметр фибрillard в крейзах ПЭТФ при его растяжении в водно-спиртовой смеси изменяется так же, как и наиболее вероятная скорость роста крейза в тех же условиях (ср. рис. 13 и 17). Следовательно, средний диаметр фибрillard изменяется при изменении состава смеси спирт–вода в соответствии с адсорбционным правилом Дюкло–Траубе. Отметим, что по мере увеличения содержания спирта в воде средний диаметр фибрillard уменьшается более чем в 2 раза.

Итак, показано, что параметры внутренней структуры крейзов зависят от напряжения, поддерживающего этот вид неупругой деформации полимеров, и, что очень существенно, от природы ААС.

Механизм крейзинга полимеров в жидкых средах

Экспериментальный материал, изложенный в предыдущих разделах, позволяет предложить общий механизм крейзинга полимера в ААС. Начнем его рассмотрение с первой стадии – инициирования крейзов. Для адекватного понимания этой стадии крейзинга сделаем одно общепринятое предположение: зарождение крейзов происходит на поверхностных микронеоднородностях реального полимера. Из экспериментальных данных следует (рис. 3 и 4), что существует суперпозиция влияния напряжения и поверхностной активности жидкой среды или ее способности понижать межфазную поверхностную энергию полимера на число возникающих крейзов. Все это убеждает нас в том, что зарождение крейзов регулируется известным термодинамическим критерием Гриффита [54].

Этот критерий был разработан для описания процесса разрушения упруго-хрупких тел. Предполагается, что работа разрушения при этом преобразуется в поверхностную энергию возникающих поверхностей разрушения. Применение критерия Гриффита к анализу крейзинга полимера в жидкой среде, конечно, не означает, что этот вид деформации полимера аналогичен упруго-хрупкому разрушению. Как было неоднократно отмечено выше, крейзинг полимера в жидкой среде является одним из видов неупругой, пластической

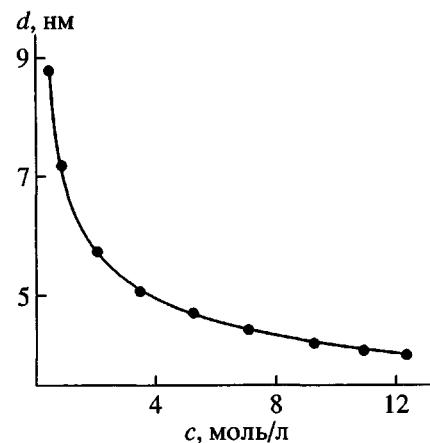


Рис. 17. Зависимость среднего диаметра фибрillard в крейзах ПЭТФ, деформированного в водных растворах пропанола от его концентрации.

деформации твердых полимеров. Выполнение критерия Гриффита означает лишь, что существующие в реальном полимере поверхностные микронеоднородности теряют свою устойчивость и становятся центрами локализованной пластической деформации (крейзами) в соответствии с этим критерием. В аналитическом виде указанный критерий может быть записан следующим образом:

$$\sigma^2 \sim (E\gamma_{1,2})/r, \quad (3)$$

где σ – напряжение, E – модуль полимера, $\gamma_{1,2}$ – поверхностная энергия на границе полимер–жидкая среда и r – радиус поверхностной микронеоднородности (дефекта), теряющей свою устойчивость при напряжении σ и поверхностной энергии $\gamma_{1,2}$.

В это уравнение не входит в явном виде число зарождающихся крейзов. Тем не менее, в неявном виде оно здесь присутствует, поскольку радиус критического дефекта является величиной переменной. Действительно, чем меньше радиус дефекта, тем в меньшей степени он концентрирует напряжение и наоборот. Это означает, что при данном внешнем напряжении и данной величине поверхностной энергии полимера в процессе его неупругой деформации вовлекается такое число дефектов (рождаются крейзы), для которых используемая величина напряжения реализует условия Гриффита. Другими словами, чем больше напряжение, приложенное к полимеру, тем меньше (менее опасные) дефекты могут быть вовлечены в инициирование новых крейзов. Нетрудно убедиться, что рис. 3 и 4 полностью подтверждают сделанные выводы.

Представления о локально-критическом характере инициирования крейзов позволили создать ко-

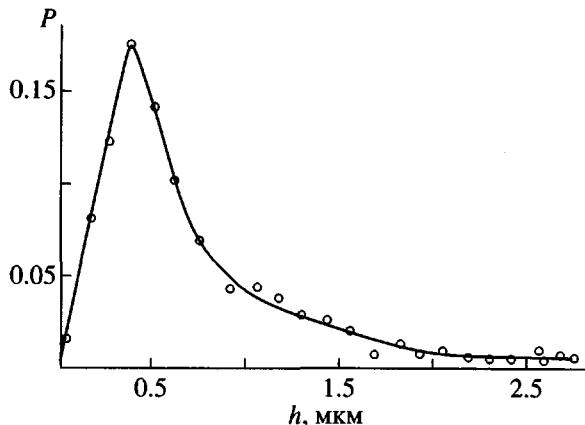


Рис. 18. Кривая распределения по размерам поверхностных микродефектов, инициирующих зарождение крейзов при его растяжении в этаполе при комнатной температуре.

личественную теорию этого явления [27, 55]. С помощью указанного подхода была получена зависимость числа зарождающихся крейзов от скорости нагружения полимера в ААС и геометрических особенностей деформируемого полимерного образца и отмечено удовлетворительное соответствие теории и эксперимента. Имея экспериментальную зависимость числа зарождающихся крейзов от скорости нагружения и геометрических особенностей образца, с использованием локально-критического подхода решена обратная задача – нахождение распределения поверхностных микродефектов по размерам [27]. На рис. 18 приведена такая кривая распределения по размерам поверхностных дефектов для пленки ПЭТФ при ее деформации в ААС. Хорошо видно, что использованная ААС (в данном случае пропанол) “преобразует” в крейзы достаточно узкое распределение по размерам поверхностных дефектов. Наиболее “популярные” дефекты имеют размеры в сотни-тысячи ангстрем. Эти данные хорошо соответствуют известным экспериментальным данным [56] по оценкам поверхностных дефектов в реальных полимерах.

Важным выводом, следующим из анализа данных по исследованию процесса инициирования крейзов, является положение о статистическом наборе поверхностных дефектов, ответственных за инициирование индивидуальных крейзов.

Итак, при нагружении полимера в ААС на наборе поверхностных микродефектов, различающихся по их способности концентрировать напряжение (степени “опасности”), происходит инициирование набора зародышевых крейзов. При анализе процесса роста крейзов необходимо сделать еще одно очевидное предположение – дви-

жущей силой роста каждого крейза является локальное напряжение перед его вершиной, которое пропорционально, но не равно приложеному внешнему напряжению. Рассмотрим, каким образом формируется это локальное напряжение. Как было отмечено выше, каждый поверхностный дефект в реальном полимере способен в различной степени концентрировать вокруг себя внешнее напряжение. Это означает, что при данном приложенном напряжении на микродефектах реализуется некий набор локальных напряжений. Рождение крейзов на указанном наборе микродефектов будет происходить, очевидно, при различных локальных напряжениях. Как показано в предыдущем разделе, различный уровень напряжения формирует разную структуру зародышевых крейзов. Под структурой мы понимаем, в первую очередь, объемную долю фибрill в крейзе V_f , которая согласно уравнению (1) обратно пропорциональна степени вытяжки полимера.

Главными для понимания физических механизмов стадии роста крейзов являются следующие вопросы. Почему каждый крейз имеет постоянную скорость роста? Почему сообщество крейзов образует некое распределение по этим скоростям (рис. 6)? Каков механизм влияния внешних факторов на эти распределения и почему, в частности, выполняется правило Дюкло–Траубе при крейзинге полимера в растворах алифатических спиртов?

Для ответа на эти вопросы необходимо вернуться к некоторым важным особенностям стадии инициирования. Очевидно, что по мере роста напряжения в полимере первыми “срабатывают” наиболее опасные дефекты, а затем включаются все менее опасные. Именно этим обусловлено то обстоятельство, что зависимости длины индивидуальных крейзов от времени действия нагрузки образуют достаточно совершенный “веер”, т.е. не пересекают друг друга (рис. 6). При этом, естественно, оказывается, что наиболее быстрыми являются крейзы, которые зарождаются первыми на самых опасных дефектах (ср. рис. 5а и 8). Очевидно, что единственной движущей силой роста (и уширения) крейза является механическое напряжение.

В этой связи очень важно подчеркнуть, что зародышевые крейзы имеют отличающуюся структуру, о которой было сказано выше. Понятно, что когда зародившийся крейз начинает свой рост, именно эта зародышевая структура формирует локальное напряжение перед вершиной каждого крейза. Не ясно другое: каким образом зародившийся крейз “помнит” зародышевую структуру, которую он “унаследовал” от своего дефекта? Как следует из экспе-

риментальных данных [14], растущий крейз поддерживает свою "собственную" скорость роста даже в том случае, когда его вершина удалилась от исходного дефекта на гигантское расстояние. Как было отмечено выше, крейз распространяется с практически постоянной скоростью на многие миллиметры от зародышевого дефекта, имеющего размеры в десятые-сотые доли микрона (рис. 18).

Причины столь удивительной памяти, на наш взгляд, заключаются в следующем. Локальное напряжение на концентраторе напряжения ответственно за рождение крейза, а не за его рост. Рост крейза определяет совершенно другое локальное напряжение. Это напряжение формируется вокруг вершины уже родившегося крейза, и именно оно определяет его рост. Это напряжение, как было показано выше, однозначно связано с внутренней структурой крейза, которая определяет его скорость роста и поддерживает ее постоянство. Жесткая связь внутренней структуры крейза и скорости его роста позволила объяснить постоянство этой скорости следующим образом [8]:

"Движение вершины крейза из одного положения в другое сопровождается аналогичным перемещением поля напряжений, окружающего вершину крейза, без какого-либо изменения величины концентрации напряжения".

Поскольку структура каждого крейза отличается от всех других из-за статистической природы порождающих их дефектов, скорости роста крейзов, которые диктуются локальными напряжениями, оказываются различными. Именно в этом и заключается причина существования распределения по скоростям роста крейзов. Необходимо отметить, что на стадии уширения крейзов отмеченная выше связь между скоростью развития крейза и его внутренней структурой была установлена (рис. 16) в прямых микроскопических экспериментах. А вот на стадии роста крейза его ширина, особенно в области вершины, столь мала (доли микрона), что измерение ориентации полимера микроскопическим методом становится практически неосуществимой задачей. Однако, эта взаимосвязь может быть получена расчетным путем [57]. Пример такого расчета распределения напряжения вдоль границ крейзов с различной объемной долей фибрилл, приведенный в работе [36], представлен на рис. 19. Хорошо видно, что локальное напряжение в вершине крейза тем больше, чем меньше объемная доля фибрилл.

Как было отмечено выше, именно это локальное напряжение и является единственной движущей силой роста каждого крейза. Этот результат в полной мере подтверждают экспериментальные

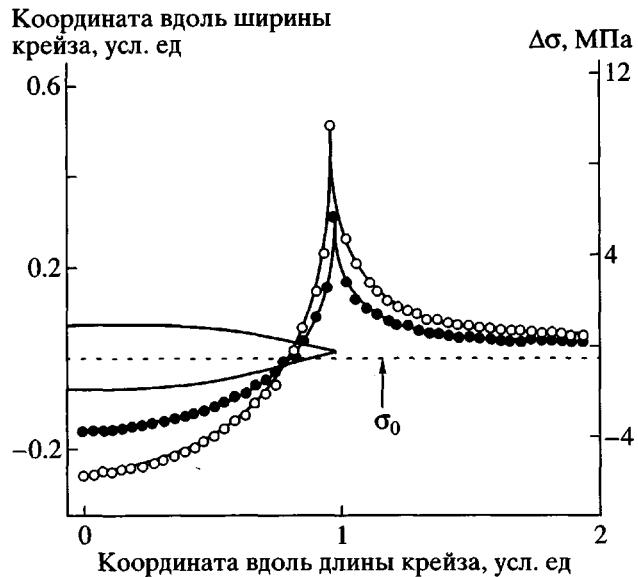


Рис. 19. Распределение напряжений вдоль границ крейза с различной объемной долей полимера $V_f = 0.2$ (светлые точки) и 0.5 (темные).

данные, полученные при прямом микроскопическом исследовании стадии уширения крейзов (рис. 6), а также развитые выше представления о механизме наблюдаемых явлений.

Полученные результаты позволяют объяснить и зависимость скорости роста крейзов от адсорбционной активности используемой в качестве ААС жидкости. Как было показано выше (рис. 46 и 13), крейзинг ПЭТФ в водных растворах алифатических спиртов подчиняется адсорбционному правилу Дюкло-Траубе. Казалось бы, в данном случае имеется противоречие, поскольку неясно, каким образом термодинамический, равновесный фактор (понижение межфазной поверхностной энергии) оказывает несомненное влияние на некий чисто кинетический, активационный процесс (скорость роста крейзов). Структурный подход к крейзингу полимера в жидкой среде позволяет объяснить этот эффект. Влияние водных растворов на скорость роста крейзов осуществляется не непосредственно, а через формирование внутренней структуры возникающих крейзов. Как было отмечено выше (уравнение (2) и рис. 17), адсорбционная активность жидкости формирует соответствующую ей внутреннюю структуру крейза, а та в свою очередь формирует локальное напряжение перед вершиной крейза, которое и определяет скорость роста крейза.

Таким образом, крейзинг полимера в жидких средах является сложным многоступенчатым процессом. Первая стадия его – инициирование крейзов – связана с микроскопической дефектностью ре-

ального полимера и контролируется критерием Гриффита. Рост и уширение крейзов – типичные термоактивируемые процессы пластической деформации полимера. Их статистический характер обусловлен тесной взаимосвязью со стадией инициирования, статистический характер которой в свою очередь обусловлен поверхностной микродефектностью реального полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li J.C.M.* // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
2. *Donald A.M.* // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young B.Y. London; New York: Chapman and Hall, 1997.
3. *Нарисава И.* Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
4. *Narisawa J., Jee A.F.* // Material Science and Technology. Structure and Properties of Polymers. 1993. V. 12. P. 701.
5. *Kramer E.J.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 1.
6. *Friedrich K.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 266.
7. *Kramer E.J., Berger L.L.* // Adv. Polym. Sci. 1990. V. 91/92. P. 1.
8. *Kambour R.P.* // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
9. *Kramer E.J.* // Develop. Polym. Fract. 1979. V. 1. P. 55.
10. *Guthrie R.T.* Pat. 4001367 USA. 1977.
11. *Bakeev N.P.* Pat. 5516473 USA. 1996.
12. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
13. *Лазуркин Ю.С., Фогельсон Р.Л.* // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. № 3. С. 267.
14. *Пазухина Л.Ю.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
15. *Алескеров А.Г., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 218.
16. *Волынский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1059.
17. *Волынский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2727.
18. *Волынский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 805.
19. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam.: Elsevier, 1995.
20. *Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Кабанов Н.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 388.
21. *Ярышева Л.М., Чернов И.В., Кабальнова Л.Ю., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1544.
22. *Van Krevelen D.B.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
23. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976.
24. *Синевич Е.А., Огородов Р.П., Бакеев Н.Ф.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 4. С. 1383.
25. *Ефимов А.В., Мухаммед Я., Шитов Н.А., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 433.
26. *Волынский А.Л., Алескеров А.Г., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 24. № 9. С. 1855.
27. *Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 189.
28. *Синевич Е.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 485.
29. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2149.
30. *Jakus K., Ritter Y.E., Latsen C.A.* // Polym. Eng. Sci. 1981. V. 21. P. 854.
31. *Волынский А.Л., Алескеров А.Г., Заварова Т.Б., Скоробогатова А.Е., Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 845.
32. *Волынский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 859.
33. *Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Успехи коллоидной химии и физико-химической механики / Под ред. Щукина Е.Д. М.: Наука, 1992.
34. *Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1361.
35. *Волынский А.Л., Чернов И.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 119.
36. *Чернов И.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ. 1997.
37. *Луковкин Г.М., Чернов И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 8. С. 1446.
38. *Чернов И.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 404.
39. *Argon A.S., Salama M.M.* // Mater. Sci. Eng. 1976. V. 23. P. 219.

40. Argon A.S., Salama M.M. // Phil. Mag. 1977. V. 36. P. 1217.
41. Saffman P.G., Taylor G.J. // Proc. Roy. Soc. A. 1958. V. 245. P. 312.
42. Kramer E.J. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 761.
43. Brown H.R., Kramer E.J. // J. Macromol. Sci., Phys. 1981. V. 19. № 3. P. 487.
44. Москвина М.А., Волков А.В., Ефимов А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 737.
45. Yang A.C.M., Kramer E.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. № 7. P. 1353.
46. Berger L.L., Kramer E.J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 8. P. 1980.
47. 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.
48. Paredes E., Fischer E.W. // Makromol. Chem. 1979. B. № 11. 180. S. 2707.
49. Dettenmaier M. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 58.
50. Berger L.L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 10. P. 3162.
51. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 11. С. 715.
52. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Ребров А.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 828.
53. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Ребров А.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 456.
54. Griffith A.A. // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 1921. V. 221. P. 163.
55. Луковкин Г.М., Ярышева Л.М., Кабальнова Л.Ю., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 198.
56. Argon A.S. // Pure Appl. Chem. 1975. V. 43. № 1–2. P. 247.
57. Lauterwasser B.D., Kramer E.J. // Phil. Mag. A. 1979. V. 39. № 4. P. 469.

The Dynamics of Solvent Crazing in Polymers

A. L. Volynskii, L. M. Yarysheva, and N. F. Bakeev

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

Abstract—The dynamics of solvent crazing in polymers in the presence of adsorptionally active media was analyzed. As was shown, the solvent crazing of polymers in the presence of the above media presents a complex multistage process. The first stage of this process involves the nucleation of crazes and is known to be related to the microscopic defectness of a real polymer and controlled by the Griffith criterion. The stages of craze tip advance and craze widening (thickening) are the typical thermally activated processes of the plastic deformation of polymers. Their statistical character is associated with their close relationship with the stage of craze nucleation which, in turn, is governed by the surface microdefectness of any real polymer.