

УДК 541.64:539.3

ОЦЕНКА СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРЕЙЗИНГА ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ¹

© 2001 г. А. Л. Волынский, Е. Е. Воронина, А. В. Ефимов, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 05.10.2000 г.
Принята в печать 09.01.2001 г.

Разработана методика получения полимерных образцов, позволяющая использовать подход Эйринга-Лазуркина для анализа структурно-энергетических параметров крейзинга полимеров в жидкостях. Показано, что ответственным за влияние поверхностно-активных жидкостей на механический отклик полимера является изменение энергии активации процесса, в то время как активационный объем при этом практически остается неизменным.

ВВЕДЕНИЕ

Пластическая, неупругая деформация твердых полимеров может быть реализована по крайней мере тремя способами. В различных условиях реализуются или сдвиговая текучесть, или процесс шейкообразования, или крейзинг полимера [1]. Несмотря на большую распространенность указанных видов пластической деформации твердых полимеров, хорошую исследованность и несомненную их практическую ценность, многие фундаментальные аспекты данных явлений остаются неясными. Вследствие этого в настоящее время не только нет ясности в вопросе о принципиальных различиях указанных видов неупругой деформации твердых полимеров и причинах их существования, но даже дискутируются различные критерии инициирования того или иного вида деформации [1].

В связи с изложенным выше существует необходимость корректной количественной оценки структурных и энергетических параметров того или иного вида неупругой деформации твердых полимеров с целью нахождения фундаментальных причин их сходства и различия. В настоящее время имеется один общепризнанный подход для оценки таких параметров. Это подход Эйринга-

Лазуркина [2, 3], позволяющий путем анализа температурно-временных зависимостей механических показателей полимеров определить два важнейших параметра деформации – энергию активации и активационный объем:

$$\sigma_c/T = U_0/(\gamma T) + R/\gamma \ln(v/A), \quad (1)$$

где σ_c – напряжение, поддерживающее неупругую деформацию (обычно предел текучести), v – скорость деформации, U_0 – энергия активации процесса, γ – активационный объем, A – эмпирическая константа, R – универсальная газовая константа, T – абсолютная температура.

Использование уравнения (1) для анализа неупругой деформации твердых полимеров дает важную информацию о фундаментальных особенностях этого процесса [1]. Необходимым условием для использования уравнения (1) является линейная зависимость напряжения, поддерживающего процесс неупругой деформации полимера, от логарифма скорости его деформации. В случае деформирования полимеров на воздухе такая линейная зависимость выполняется в широком диапазоне скоростей деформирования полимера, что позволяет достаточно надежно определить значения U_0 и γ [4]. При деформировании полимеров в активных жидкостях, т.е. в условиях, при которых наиболее эффективно реализуется крейзинг полимеров, линейная зависимость напряжения от логарифма скорости деформации не выполняется [5, 6]. В связи с изложенным выше использование уравнения (1) для анализа структурных и энергети-

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

E-mail: volinskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

ческих параметров процесса неупругой деформации твердых полимеров становится невозможным.

В настоящей работе сделана попытка создания оригинальной методической процедуры, позволяющей использовать уравнение (1) для экспериментальной оценки структурных и энергетических параметров процесса крейзинга полимеров в жидких средах. Изучено также влияние природы жидких сред и структуры исходного полимера на особенности крейзинга ПЭТФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В работе использовали пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Закристаллизованные образцы ПЭТФ получали путем отжига аморфных образцов при 140°C в течение 2 ч. Деформационные кривые полимера в ААС и на воздухе получали с помощью универсального динамометра "Instron-4301". В качестве активных жидких сред, в которых осуществляли деформирование ПЭТФ, был отобран ряд органических растворителей, хорошо смачивающих полимер. Для сравнительной оценки интенсивности взаимодействия полимер – жидкость среда исследовали набухание аморфного ПЭТФ в отобранных растворителях при 60°C. Эта температура была выбрана потому, что она близка к температуре стеклования ПЭТФ (75°C), что позволяло резко уменьшить время достижения сорбционного равновесия. После достижения равновесной степени набухания методом ДСК с помощью калориметра "Mettler" при скорости нагревания 20 град/мин получили соответствующие температуры стеклования указанных систем.

На основании этих данных отобранные жидкие среды можно разделить на две группы. Жидкости, не вызывающие заметного набухания полимера и поэтому не понижающие его температуру стеклования – предельные углеводороды (*n*-гексан, *n*-гептан, *n*-гексадекан), этиленгликоль, слабые водные растворы алифатических спиртов, и жидкости, вызывающие заметное набухание аморфного ПЭТФ и понижающие его температуру стеклования. Так, температура стеклования аморфных образцов ПЭТФ, набухших до равновесия в этаноле, *n*-пропаноле, *n*-бутаноле, CCl₄, 20%-ном растворе метилэтилкетона в этаноле, составила 43, 47, 50, 35 и 25°C соответственно. Важно отметить, что закристаллизованный ПЭТФ практически не набухает во всех использованных жидких средах (степень набухания менее 1% независимо от природы жидкой среды).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим основные причины нелинейности зависимости предела текучести или предела стационарного развития деформации от логарифма скорости растяжения в случае деформирования полимера в жидкой среде. Прежде всего следует напомнить, что неупругая деформация в этих условиях пространственно локализована не в одном месте (на границе шейки и исходного, недеформированного полимера), как это происходит при деформировании полимера на воздухе. Переход полимера в ориентированного состояния осуществляется одновременно во множестве зон – крейзов [7]. Количество образующихся крейзов определяется поверхностью активностью жидкой среды [8], скоростью нагружения полимера или, более точно, уровнем напряжения, поддерживающим деформацию полимера [9], а также геометрическими особенностями образца [10]. Отметим, что в условиях постоянной скорости растяжения напряжение в образце деформируемого полимера изменяется достаточно сложным образом. Сначала наблюдается так называемый гуковский участок кривой растяжения, затем достигается предел текучести или вынужденной эластичности, далее спад напряжения и, наконец, область стационарного развития деформации (область уширения крейзов). Эти обстоятельства обусловливают весьма сложную картину стадии инициирования крейзов, которая сильнейшим образом зависит от напряжения. В зависимости от скорости нагружения полимера или, что то же, уровня напряжения в нем, число возникающих крейзов может колебаться от нескольких сотен (тысяч) на 1 мм длины образца [10] до 1 на весь образец [11].

Не менее сложной является и вторая стадия крейзинга – поперечный рост крейзов [12]. Скорость роста крейзов зависит от всех перечисленных факторов, а также еще и от вязкости используемой жидкой среды [5].

Количество зародившихся и развивающихся в образце крейзов в свою очередь определяет уровень напряжения в деформируемом полимере. Это так называемый фактор множественности числа мест локализованной пластической деформации [13], смысл которого состоит в следующем. В формуле (1) вместо скорости растяжения должна стоять скорость перехода полимера в ориентированное состояние, т.е. по существу скорость ориентационного превращения полимера. Скорость растяжения можно использовать только в том случае, если она пропорциональна скорости превращения. Именно такая ситуация и имеет место при деформировании полимера на воздухе и реализации одной зоны превращения полимера в

ориентированное состояние (зоны на границе шейки и неориентированной части полимерного образца). В этом случае, например, повышение скорости растяжения полимера ведет к соответствующему увеличению скорости превращения полимера в ориентированное состояние. В случае крейзинга полимера в жидкой среде ситуация принципиально другая. Переход полимера в ориентированное состояние осуществляется одновременно во множестве зон – крейзов. Это означает, что при фиксированной скорости растяжения образца скорость превращения полимера в ориентированное состояние будет в n раз меньше по сравнению с соответствующим процессом обычного “шейкообразования”, если в образце зародилось n зон перехода полимера в ориентированное состояние (n крейзов). Естественно, что столь сложная зависимость числа зарождающихся крейзов от самых разных условий деформирования полимера весьма сложным образом меняет в нем напряжение. Неудивительно, что в таких условиях нарушается линейная зависимость напряжения от логарифма скорости деформации.

Другим важным обстоятельством, определяющим вид зависимости напряжения от скорости растяжения полимера, является способность жидкости эффективно и в необходимом количестве проникать в места активной деформации полимера. В работе [5] было показано, что вязкость используемой жидкой среды сильно влияет на напряжение в деформируемом полимере и может быть причиной отклонения от линейности зависимости напряжения от логарифма скорости деформации.

Итак, чтобы получить зависимость напряжения от скорости деформации, пригодную для анализа с помощью уравнения (1), необходимо устранить влияние по крайней мере двух выше перечисленных факторов: фактора множественности числа мест локализованной пластической деформации и кинетического фактора, определяющего своевременное и в достаточном количестве поступление активной жидкости к местам ориентационного превращения полимера.

Для устранения первого фактора была использована следующая процедура. Образец ПЭТФ растягивали со скоростью 50 мм/мин до удлинения 25% в среде *n*-пропанола. Как было неоднократно показано ранее [7], деформация ПЭТФ в этих условиях осуществляется исключительно путем зарождения и роста крейзов. После этого растяжение прекращали и образец выдерживали с фиксированными размерами в среде *n*-пропанола в течение 15 мин. При выдерживании образца в таких условиях наблюдали значительный спад

напряжения, который соответствовал прорастанию всех зародившихся при растяжении крейзов через поперечное сечение образца. Затем образцы освобождали из зажимов динамометра и высушивали в вакууме в течение 2–4 ч. В процессе испарения активной жидкости края проросших крейзов смыкались, и в результате усадки образцы принимали практически первоначальные размеры [14]. С помощью указанной процедуры были получены образцы ПЭТФ, не содержащие активной жидкости и имеющие, согласно микроскопическим данным, около 20 проросших через все поперечное сечение крейзов на 1 мм их рабочей части. Аналогичная процедура была проведена и с закристаллизованным ПЭТФ. В данном случае число проросших крейзов составляет ~100 на 1 мм.

Фактически в результате выше приведенной процедуры нам удается “приготовить” образцы полимера, которые при повторном растяжении не будут показывать две первые стадии крейзинга – инициирование и поперечный рост крейзов. Эти стадии, как было отмечено выше, являются весьма сложными и чувствительными к множеству внешних факторов, что вызывает нарушение линейной зависимости напряжения от логарифма скорости деформации полимера в жидкой среде. Исключение первых двух стадий существенно упрощает ситуацию и приводит непосредственно к реализации заключительной стадии крейзинга – уширению крейзов [15].

Для устранения кинетического фактора, ограничивающего способность жидкости эффективно и в необходимом количестве проникать в места активной деформации полимера, нужно оценить скорость ее проникновения к границе крейза, где происходит ориентационное превращение полимера. Эта оценка может быть сделана расчетным путем с использованием предположения о том, что движущей силой, определяющей скорость течения жидкости через пористую структуру крейза (dZ/dt), является капиллярное давление (P_k) [16]

$$dZ/dt = -(\rho^2/8\eta)P_k/Z, \quad (2)$$

где ρ – радиус капилляра (радиус поры), Z – расстояние от мениска до поверхности жидкости, в рассматриваемом случае 50 мкм, т.е. наибольшее расстояние, которое должна преодолеть жидкость к месту ориентационного превращения полимера (от поверхности до середины пленки), η – вязкость жидкости. Поскольку $P_k = 2\sigma\cos\theta/\rho$ (σ – поверхностное натяжение жидкости; $\cos\theta$ – контактный угол смачивания), получим

$$dZ/dt = \sigma\cos\theta/4\eta Z \quad (3)$$

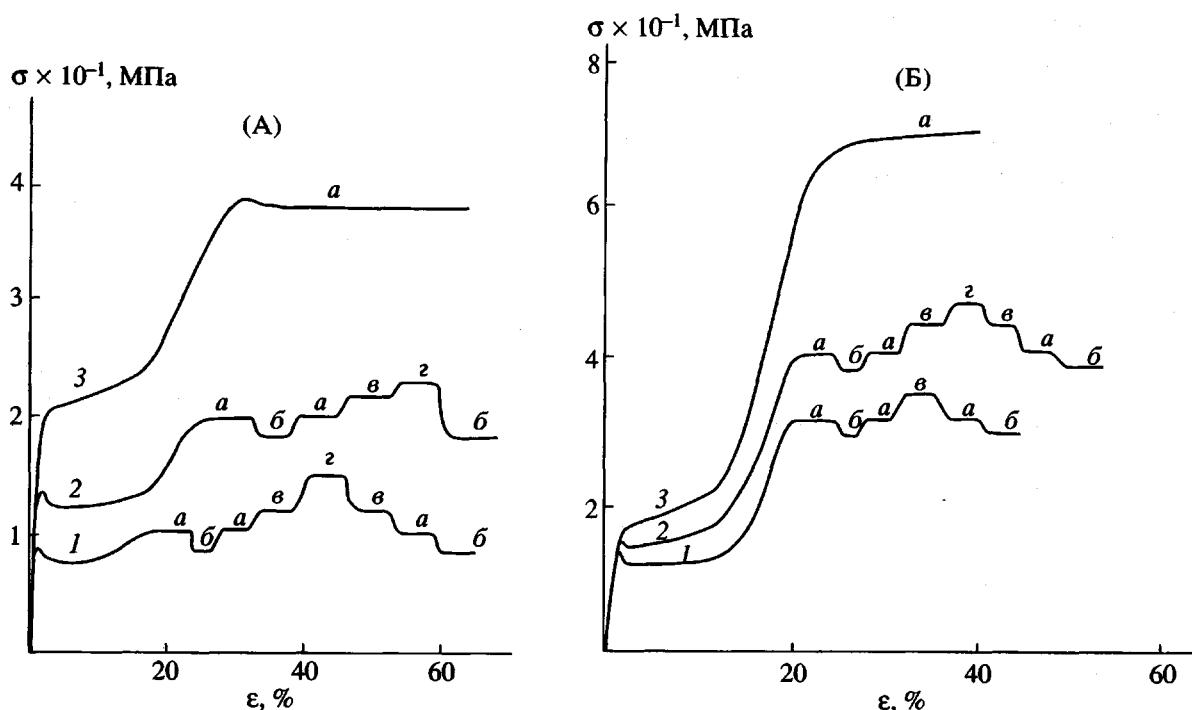


Рис. 1. Кривые повторного растяжения аморфного (А) и закристаллизованного ПЭТФ(Б) в этаноле (1), *n*-гексане (2) и на воздухе (3). а-*б* – участки кривых растяжения, соответствующие скачкообразному изменению скорости растяжения полимера: 1; 0.1, 10 и 50 мм/мин соответственно.

Формула (3) позволяет оценить порядок величины скорости движения смачивающей жидкости ($\cos\theta = 1$) через систему капилляров в структуре крейза. Размер пор в крейзах, образующихся при деформировании ПЭТФ в жидкостях средах, составляет 3–4 нм [17]. С учетом этой величины и сделанных допущений скорость движения смачивающей жидкости через систему микроскопических пор указанного размера оказывается не меньшей, чем 20 мм/мин. Скорость перемещения границы крейза в процессе его повторной вытяжки, даже при скорости растяжения 100 мм/мин, согласно прямым микроскопическим наблюдениям, составляет всего ~0.2 мм/мин. Таким образом, выбранные нами скорости повторного растяжения ПЭТФ позволяют избежать кинетических затруднений при проникновении активной жидкости к местам ориентационного превращения полимера. Можно ожидать, что описанная выше процедура позволит устранить факторы, обусловливающие нелинейность зависимости напряжения от логарифма скорости растяжения полимера и тем самым даст возможность использования уравнения (1) для экспериментального определения структурных и энергетических параметров крейзинга ПЭТФ в жидкостях средах.

Полученные в результате описанной выше процедуры образцы испытывали в различных

жидких средах и на воздухе. Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 1. В случае как аморфного (рис. 1А), так и закристаллизованного (рис. 1Б) ПЭТФ повторные кривые растяжения имеют весьма характерный вид. В обоих случаях на кривых повторного растяжения имеются два предела текучести.

Аналогичное поведение наблюдали в работах [18, 19], в которых появление двух пределов текучести при повторном растяжении ПЭТФ объясняли следующим образом. В процессе усадки, происходящей после первого цикла растяжения, высокодисперсный материал, заполняющий объем крейза, коагулирует путем сворачивания индивидуальных фибрилл и образования меж- и внутри-фибриллярных коагуляционных узлов. Повторное растяжение такой системы на первом этапе происходит упругим образом до тех пор, пока не будет достигнуто напряжение, соответствующее прочности возникшей коагуляционной сетки.

Этому моменту соответствует первый предел текучести. Естественно, что чем активнее используемая жидкость, тем ниже напряжение, соответствующее началу разрушения коагуляционной сетки. Максимальное напряжение, очевидно, наблюдается при деформировании полимера на воздухе – максимально неблагоприятной в адсорбционном

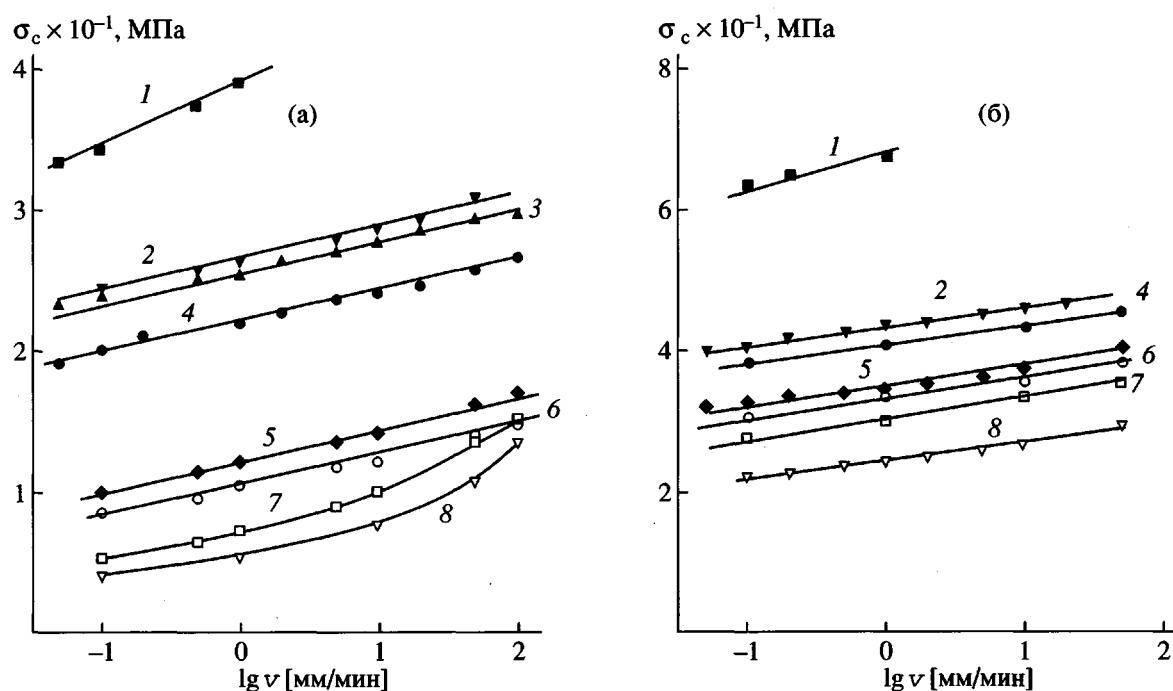


Рис. 2. Зависимость второго предела текучести от логарифма скорости растяжения для аморфного (а) и закристаллизованного ПЭТФ (б). Растяжение проводили на воздухе (1), в этиленгликоле (2), в *n*-гексадекане (3), в *n*-гексане (4), в этаноле (5), в *n*-пропаноле (6), в CCl_4 (7) и в 20%-ном растворе метилэтилкетона в этаноле (8).

смысле среде (рис. 1, кривые 3). Дальнейшая деформация (после достижения первого предела текучести) соответствует “разворачиванию” скоагулировавших в процессе удаления адсорбционно-активной жидкости фибрилл. Как показывают прямые микроскопические исследования [18], этот процесс сопровождается раскрытием, расширением возникших при первом растяжении и “схлопнувшихся” при удалении из их объема активной жидкости крейзов. Чем больше активность окружающей жидкости, тем, очевидно, ниже напряжение при повторном растяжении полимера (рис. 1). Указанный процесс продолжается до тех пор, пока все фибриллы в объеме крейзов не будут “выпрямлены”, после чего возобновляется процесс ориентационного превращения полимера. Если повторное растяжение проводить в жидкой среде, возобновляется процесс уширения крейзов, а если его проводить на воздухе, происходит рост шейки [18]. Начало уширения уже имеющихся крейзов или начало роста шейки соответствуют появлению второго предела текучести на кривых повторного растяжения.

Важно отметить, что изменение скорости повторного деформирования приводит к обратимому изменению напряжения в образце. Из рис. 1 следует, что как при повышении скорости растяжения, так и при его понижении достигаются од-

ни и те же значения напряжения. Этот результат однозначно свидетельствует о том, что при повторной вытяжке новых крейзов не возникает и процесс идет благодаря уширению уже имеющихся крейзов. Очевидно также, что активная жидкость не испытывает кинетических затруднений при поступлении в зону активной деформации полимера. Итак, нам удалось устранить как влияние первого фактора – множественности числа мест локализованной пластической деформации, так и второго – кинетического на деформацию ПЭТФ в жидкой среде.

На рис. 2 представлены зависимости второго предела текучести от логарифма скорости растяжения в различных жидкостях и на воздухе для аморфного и кристаллического ПЭТФ. Следует отметить линейность указанных зависимостей в широком интервале скоростей растяжения. Это означает, что цель настоящей работы действительно достигнута, и уравнение (1) может быть использовано для экспериментального определения структурных и энергетических параметров крейзинга ПЭТФ в жидкостях. Исключение составляет в случае аморфного ПЭТФ группа жидкостей, вызывающих его наибольшее набухание (см. экспериментальную часть), для которых зависимости напряжения от логарифма скорости растяжения нелинейны в области высоких скоро-

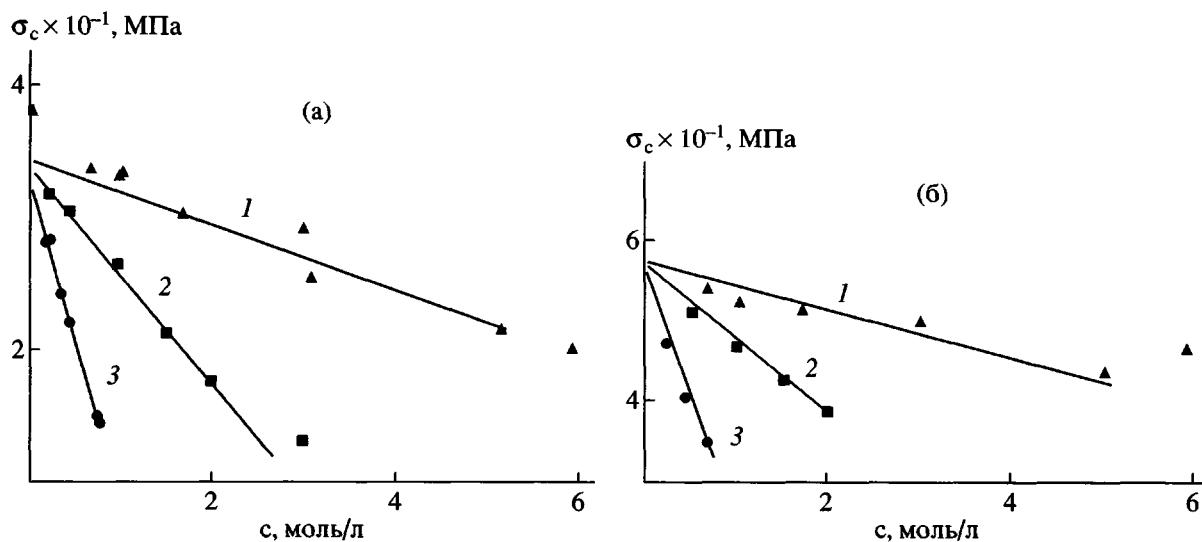


Рис. 3. Зависимость второго предела текучести аморфного (а) и закристаллизованного ПЭТФ (б) от концентрации этилового (1), н-пропилового (2), н-бутилового (3) спирта в воде. Скорость растяжения 1 мм/мин.

стей растяжения. Данный эффект обусловлен, видимо, тем, что при крейзинге в указанных средах происходит значительное набухание ПЭТФ в областях перехода полимера в ориентированное состояние. В этом случае механизм переноса жидкости в области ориентационного превращения полимера изменяется. Быстрый способ переноса (вязкое течение) через систему взаимосвязанных пор в объеме крейза изменяется на значительно более медленный способ переноса (диффузия) через набухший слой полимера. В некоторых случаях такое изменение механизма переноса жидкой среды может привести к полному подавлению крейзинга [20].

В случае кристаллизованного ПЭТФ все использованные жидкые среды демонстрируют линейную зависимость напряжения, поддерживающего крейзинг, от скорости растяжения полимера. Последнее обстоятельство демонстрирует важную роль структуры исходного полимера для реализации крейзинга и нечеткость широко используемых терминов "поверхностно-активная" или "пластифицирующая" жидкая среда. Действительно, как было показано в работе [21], действие жидкой среды на деформацию каждого конкретного полимера может быть различным. Одна и та же среда, в зависимости от того, может ли она в условиях деформирования вызывать заметное набухание полимера или не может, проявляет себя или как поверхностно-активная или как объемно набухающая жидкость. В частности [21], кристаллизация ПЭТФ подавляет набухание в ряде жидких сред, в результате чего при его деформировании указанные среды становятся поверхностно-ак-

тивными и промотируют крейзинг. Именно такая ситуация и наблюдается в рассматриваемом случае при использовании таких жидкых сред, как CCl_4 или растворы метилэтилкетона. В случае аморфного ПЭТФ, как было показано выше, указанные жидкости вызывают набухание деформируемого полимера. В случае кристаллического ПЭТФ эти же среды не вызывают его заметного набухания, вследствие чего реализуется его классический крейзинг и сохраняется линейная зависимость напряжения от скорости деформирования.

Полученные результаты позволяют предположить, что в тех случаях, когда выполняется линейная зависимость напряжения от логарифма скорости деформирования, наблюдается главным образом поверхностно-активное действие жидкой среды. Об этом, во-первых, свидетельствует сама линейность зависимости напряжения от скорости деформирования, поскольку транспорт жидкости в таком случае происходит не путем диффузии через набухший слой полимера, а путем вязкого течения через систему взаимосвязанных пор. Во-вторых, на это указывают данные, полученные при деформировании аморфного и кристаллического ПЭТФ в водных растворах нормальных спиртов. Оказалось (рис. 3), что зависимость относительного понижения второго предела текучести от мольной концентрации спирта в воде подчиняется хорошо известному адсорбционному правилу Дюкло-Траубе [22] как в случае аморфного, так и закристаллизованного ПЭТФ. Выполнение указанного правила неоднократно наблюдали ранее при анализе крейзинга полимеров в жидких средах. Принято считать, что в системах, в которых выполняется правило

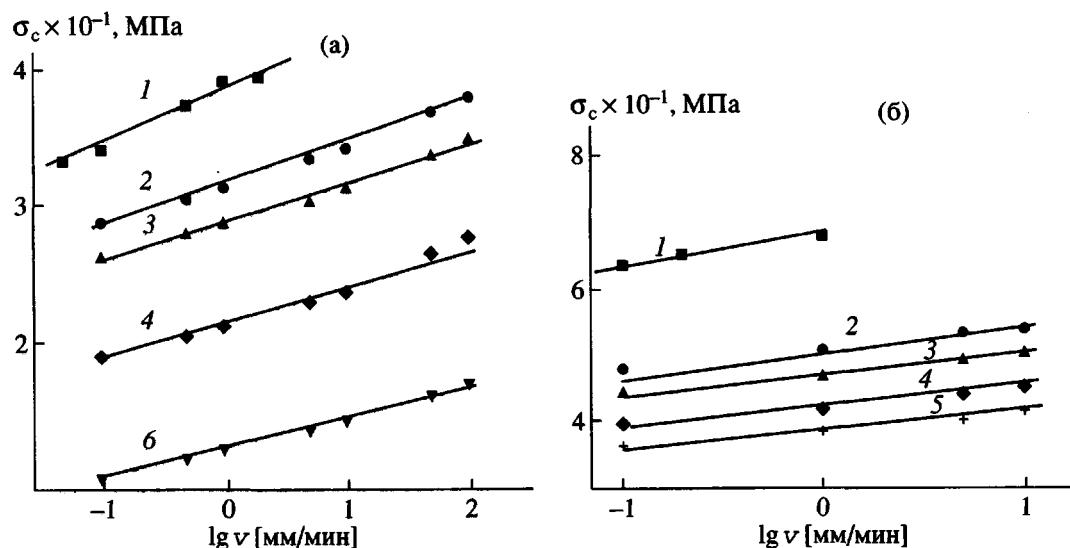


Рис. 4. Зависимость второго предела текучести от логарифма скорости растяжения для аморфного (а) и закристаллизованного ПЭТФ (б). Растяжение проводили на воздухе (1), в растворе *n*-пропиловый спирт–вода концентрации 0.5 (2), 1 (3), 1.5 (4) и 2 моль/л (5), а также в *n*-пропаноле (6).

Дюкло–Траубе, действие жидкой среды является чисто поверхностным [22]. Именно для этих систем наблюдается строгая линейность зависимости напряжения от логарифма скорости деформирования. Рисунок 4 демонстрирует такую линейность и для аморфного, и для кристаллического ПЭТФ в случае его деформирования в водных растворах *n*-пропанола.

Таким образом, в настоящей работе удалось, во-первых, разработать методику, позволяющую реализовать линейную зависимость напряжения от логарифма скорости деформирования в условиях крейзинга полимера в жидкой среде и, во-вторых, установить, что указанная линейность свидетельствует о поверхностном действии жидкой среды на деформируемый полимер.

Полученные данные позволяют впервые провести экспериментальную оценку энергетических и структурных параметров крейзинга полимера в жидкой среде. Необходимо отметить, что в рассматриваемом случае невозможно получить энергию активации процесса в чистом виде. Дело в том (см. уравнение (1)), что для этого необходимо иметь не только скоростные зависимости напряжения, поддерживающего неупругую деформацию полимера (рис. 2, 4), но и соответствующие температурные зависимости. Последнее условие в случае крейзинга полимера в жидкой среде невыполнимо, по крайней мере для аморфного ПЭТФ. Как было показано выше, нагревание этого полимера в жидких средах приводит к заметному его набуханию, которое вызывает изменение

структур полимера, его температуры стеклования и других механических свойств. В связи с изложенным выше в настоящей работе на основании полученных экспериментальных данных определяли значения активационного объема γ , а также параметра $\Delta F = U_0 - RT\ln A$, связанного с энергией активации процесса пластической деформации полимера.

Результаты этих оценок представлены в табл. 1 для аморфного ПЭТФ и в табл. 2 – для кристаллического. Первое, что следует отметить – удивительное постоянство активационного объема для всех исследованных систем. Видно, что независимо от природы жидкой среды и фазового состояния полимера значения активационного объема γ оказываются в интервале 18–25 м³/моль. Учитывая разброс экспериментальных данных, можно заключить, что активационный объем крейзинга полимера в жидкой среде практически не изменяется в использованных условиях эксперимента. Более того, даже на воздухе активационный объем пластической деформации ПЭТФ близок значениям этого процесса в активной жидкой среде. В то же время хорошо видно, что главный вклад в изменение механического отклика полимера при деформировании его в жидких средах вносит изменение энергетического параметра ΔF . Действительно, в зависимости от природы среды и фазового состояния полимера эта характеристика изменяется от 28 до 90 кДж/моль. Подробный анализ

Таблица 1. Параметры уравнения Эйринга–Лазуркина для аморфного ПЭТФ

Жидкая среда	ΔF , кДж/моль	$\gamma \times 10^4$, м ³ /моль
Воздух	56	14
Этиленгликоль	63	24
Гексадекан	68	27
Гексан	56	25
Пропанол	30	24
Этанол	28	24
Растворы <i>n</i> -пропанола в воде с концентрацией, моль/л		
0.5	59	19
1	57	20
1.5	42	20
2	35	19

Таблица 2. Параметры уравнения Эйринга–Лазуркина для частично кристаллического ПЭТФ

Жидкая среда	ΔF , кДж/моль	$\gamma \times 10^4$, м ³ /моль
Воздух	90	13
Этиленгликоль	90	20
Гексан	81	19
Пропанол	71	20
Этанол	81	24
Четыреххлористый углерод	54	18
20%-ный раствор метилэтилкетона в этаноле	50	21
Растворы <i>n</i> -пропанола в воде с концентрацией, моль/л		
0.5	93	18
1	88	19
1.5	83	20
2	80	21

обнаруженного эффекта и выяснение его физических причин, видимо, будет сделано позже.

Наиболее важным результатом настоящей работы является то обстоятельство, что все зависимости напряжения от логарифма скорости повторного деформирования характеризуются примерно одинаковыми наклонами. Это означает, что величина активационного объема γ данного вида пластической деформации полимера – крейзинга в жидкой среде, во всех случаях в пределах разброса эксперимента одинакова и практически не зависит от природы жидкой среды. Другими словами, механизм элементарного акта процесса деформации во всех рассмотренных случаях одинаков. Смещение зависимостей напряжения от скорости повторного деформирования относительно оси ординат означает, что все изменения механических свойств полимеров, наблюдающиеся при их деформировании в ААС, связаны, в основном с изменением активационного барьера процесса пластической деформации. Чем больше, например, понижение напряжения, поддерживающего пластическую деформацию полимера, тем в большей степени используемая адсорбционно-активная жидкость понижает энергию активации процесса, и наоборот.

Таким образом, разработанная методика получения полимерных образцов, позволяет использовать подход Эйринга–Лазуркина для анализа структурно-энергетических параметров крейзинга полимеров в жидких средах. Показано, что ответственным за влияние поверхностно-активных жидкостей на механический отклик полимера является изменение энергии активации процесса, в то время как активационный объем при этом практически остается неизменным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
2. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
3. Лазуркин Ю.С., Фогельсон Р.Л. // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. № 3. С. 267.
4. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.

5. 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.
6. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 859.
7. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam; New York: Elsevier, 1996. P. 410.
8. 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.
9. 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.
10. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2673.
11. Синевич Е.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 485.
12. Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2149.
13. 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.
14. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
15. Волынский А.Л., Чернов И.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 119.
16. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982.
17. Щерба В.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1992.
18. Волынский А.Л., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2461.
19. Волынский А.Л., Алескеров А.Г., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1855.
20. Синевич Е.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 1912.
21. Волынский А.Л., Белов Ю.С., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 813.
22. Синевич Е.А., Огородов Р.П., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. С. 1383.

Estimation of Structural and Energy Parameters of Solvent Crazing in Polymers

A. L. Volynskii, E. E. Voronina, A. V. Efimov, and N. F. Bakeev

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

Abstract—The procedure for the preparation of polymer samples which allows the application of the Eyring–Lazurkin approach for the analysis of structural and energy parameters of solvent crazing of polymers was worked out. Changes in the activation energy of the process were shown to be responsible for the effect of surface-active liquid media on the mechanical response of polymer with the activation volume remaining almost unchanged.