

УДК 541.64:539.3

## **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СРЕДЫ НА СКОРОСТИ РОСТА И УШИРЕНИЯ КРЕЙЗОВ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ<sup>1</sup>**

© 2002 г. Л. М. Ярышева, А. А. Долгова, О. В. Аржакова,  
А. Л. Вольнский, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 05.11.2001 г.

Принята в печать 10.01.2002 г.

Исследовано влияние природы ААС на скорость роста и уширения крейзов, образующихся при деформировании ПЭТФ в условиях постоянного напряжения. Проведено сопоставление наиболее вероятных скоростей роста и уширения крейзов с теоретически вычисленными и экспериментально определенными скоростями течения жидкостей через фибриллярно-пористую структуру крейзов, а также с величиной поверхностной энергии полимера в среде и пластифицирующей способностью среды. Показано, что зависимости скоростей роста и уширения крейзов от природы среды носят достаточно сложный характер, причем скорость роста крейзов при деформировании полимера в жидкой среде определяется его возможной пластификацией под действием напряжения.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Известно, что присутствие физически-активных жидких сред оказывает значительное влияние на механическое поведение полимеров и способствует развитию их деформации по механизму крейзинга [1–5]. Согласно принятой терминологии, физически-активными средами являются как пластифицирующие жидкости, в которых полимер способен ограниченно набухать, так и жидкие среды, в которых полимер практически не набухает, но которые тем не менее существенно понижают напряжение деформирования, и растяжение полимера в них сопровождается развитием множества крейзов.

Особый интерес представляет крейзинг полимеров в жидкостях, получивших название ААС, которые практически не вызывают набухания полимера. Это явление широко изучено с точки зрения как механического отклика полимера на деформирование в жидкой среде, так и структуры

образующихся крейзов и динамики их развития [1–6]. Однако ключевым вопросом остается выяснение механизма влияния ААС на динамику развития крейзов, поскольку механический отклик полимера при вытяжке в среде и структура развивающихся крейзов связаны со скоростями роста и зарождения крейзов [7–10].

Анализ стадии зарождения крейзов при деформировании полимера в ААС различной природы показал [11], что эта стадия во многом определяется уровнем поверхностной энергии полимера. Выявление влияния природы среды на стадию роста крейзов является более сложной задачей, и в настоящее время не существует однозначной трактовки имеющихся по данному вопросу данных [4, 5, 7–10]. В большинстве работ влияние природы среды на скорость роста крейзов связывали либо со снижением поверхностной энергии полимера, либо со скоростью транспорта жидкости в вершину крейза, либо с ее пластифицирующим влиянием на полимер [2, 4, 5, 12–15].

Интерпретация данных по скоростям роста крейзов во многом осложняется использованием различных условий деформирования (скорость вытяжки, величина прикладываемого напряжения, масштабный фактор деформируемых образцов, развитие единичных крейзов от надреза или

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33459) и фонда Университеты России (проект 015060206).

E-mail: arzhakova@genebee.msu.su (Аржакова Ольга Владимировна).

**Таблица 1.** Физические константы жидкостей, а также зависимости наиболее вероятных скоростей роста  $v_p$  и параметров структуры крейзов от природы среды

Среда	$v_p \times 10^{-6}$ , м/с	$\eta \times 10^{-3}$ , нс/м <sup>2</sup>	$\gamma \times 10^{-3}$ , н/м	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	$\alpha$ , %	$T_c$ , °С	$D_p$	$D_f$
							нм	
CCl <sub>4</sub>	24.9	0.97	6.1	96.5	6.5	47	5.0*	2.9*
Этанол	5.6	1.2	6.3	58.4	3.6	48	5.1	3.2
Пропанол	4.4	2.26	5.0	74.8	2.3	50	4.8	3.0
Бутанол	1.9	2.98	4.3	91.5	1.6	52	4.3	2.7
Гексанол	0.5	4.5	3.4	124.8	0.5	53	3.8	2.4
Гексан	0.0005	0.32	9.3	130.5	0	80	6.6	4.2

Примечание.  $\eta$  – вязкость,  $\gamma$  – поверхностное натяжение ПЭТФ на границе со средой,  $V$  – мольный объем,  $\alpha$  – степень набухания ПЭТФ при 65°С в течение 4 ч,  $T_c$  – температура стеклования ПЭТФ,  $D_p$  – диаметр пустот в крейзах,  $D_f$  – диаметр фибрилл в крейзах.

\* Данные вычислены согласно определенной в работе [20] зависимости параметров структуры крейзов от величины поверхностного натяжения полимера.

одновременное развитие ансамбля крейзов). Это существенно затрудняет обобщение и анализ результатов по влиянию природы среды, так как каждый из перечисленных выше факторов в свою очередь оказывает влияние на скорость роста крейзов.

Настоящая работа выполнена в рамках исследований по изучению механизма влияния ААС на структуру и отдельные стадии развития крейзов в полимерах с учетом поведения всего ансамбля крейзов, одновременно развивающихся в образце [4–6, 11, 16–21]. Цель данного исследования – изучение влияния природы ААС на скорости роста ансамбля крейзов, возникающих при деформировании ПЭТФ под действием постоянной нагрузки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Скорость роста индивидуальных крейзов определяли путем прямого измерения линейных скоростей продвижения вершин крейзов в направлении, перпендикулярном оси растяжения под действием постоянной нагрузки (17.9 МПа). Методика оптико-микроскопических измерений скоростей роста крейзов в присутствии жидких сред описана в работе [19]. Проницаемость жидкостей через деформированные в этой же среде и находящиеся в изометрических условиях пленки ПЭТФ измеряли при давлении 0.2 МПа согласно методике [22].

Калориметрические исследования образцов проводили методом ДСК на калориметре “Mettler”. Скорость нагревания 20 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения зависимости скорости роста крейзов от природы среды были выбраны ААС, которые хорошо смачивают полимер и практически не вызывают его набухания в ненапряженном состоянии при комнатной температуре, такие как алифатические спирты (этанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-гексанол), предельные алифатические углеводороды (гексан) и хлорированные углеводороды (четырёххлористый углерод).

Широкий набор выбранных сред позволяет в значительной степени изменять их физические параметры, наиболее важные из которых, представлены в табл. 1. Так, вязкость жидкостей удается варьировать от  $0.32 \times 10^{-3}$  до  $4.5 \times 10^{-3}$  Н с/м<sup>2</sup>, а мольный объем – от 58 до 130 см<sup>3</sup>/моль. В табл. 1 также приведены данные по поверхностному натяжению полимера на границе с жидкой средой, вычисленные с использованием уравнения Вендта–Оуэнса [23]. При использовании выбранных жидкостей удается понизить поверхностное натяжение ПЭТФ от  $43 \times 10^{-3}$  Н/м на границе полимер–воздух до  $3.4 \times 10^{-3}$  Н/м на границе полимер–ААС.

Характерной особенностью деформирования ПЭТФ в среде в выбранных условиях растяжения является то, что деформация сопровождается од-

новременным развитием большого числа крейзов. Как было показано ранее [11, 16], плотность крейзов меняется в соответствии с изменением поверхностной энергии полимера в присутствии среды и составляет 5–30 крейзов на 1 мм длины образца.

Наблюдения за динамикой развития такого ансамбля крейзов показывают, что во всех выбранных средах рост каждого крейза осуществляется с постоянной скоростью, однако скорости роста отдельных крейзов оказываются существенно различными [16]. В связи с этим для описания поведения всего ансамбля крейзов была проведена статистическая обработка данных и построены соответствующие распределения по линейным скоростям роста крейзов (рис. 1). Природа возникновения и характера распределений по скоростям роста крейзов обсуждалась ранее и связана с наличием в структуре исходного полимерного образца большого количества начальных микродефектов, которые при приложении внешнего механического напряжения служат концентраторами напряжения и инициируют развитие локализованной пластической деформации [5, 16, 17]. Из полученных распределений были определены наиболее вероятные скорости роста крейзов  $v_p$ , соответствующие максимуму на кривых распределений, и проанализировано влияние природы среды на характер распределений (табл. 1).

Поскольку вытяжку ПЭТФ проводили в жидкостях, практически не вызывающих набухания полимера в отсутствие напряжения, можно полагать, что влияние среды на скорость роста крейзов в первую очередь связано со снижением поверхностной энергии полимера. В табл. 1 жидкие среды расположены в порядке уменьшения наиболее вероятных скоростей роста крейзов, но подобного изменения поверхностной энергии полимера в присутствии этих сред не наблюдается. Можно полагать, что снижение поверхностной энергии полимера должно способствовать увеличению скорости роста крейзов. Однако даже в средах одинаковой химической природы (в гомологическом ряду спиртов) скорости роста крейзов, напротив, уменьшаются при переходе от этилового спирта к гексиловому, несмотря на соответствующее понижение поверхностного натяжения ПЭТФ в этих средах.

Ранее было высказано предположение, что скорость роста крейзов в присутствии жидкостей контролируется скоростью вязкого течения (доставки) среды в вершину крейза [2, 4, 5, 17] и, следовательно, зависит от вязкости данной жидкой среды. Чем ниже вязкость жидкости, тем выше скорость ее течения в активную зону деформации и соответственно тем выше скорость роста крей-

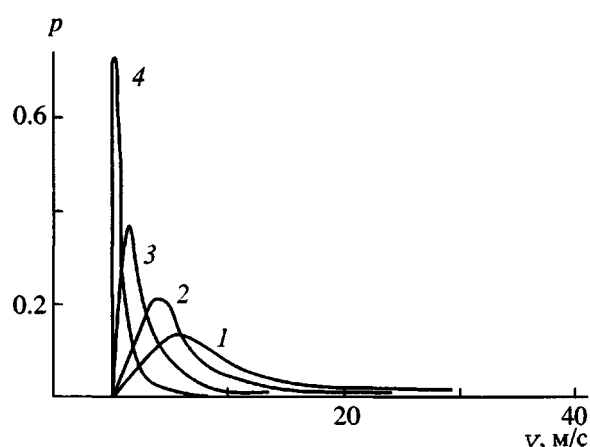


Рис. 1. Распределение по скоростям роста крейзов при вытяжке ПЭТФ под действием постоянной нагрузки 17.9 МПа в этаноле (1), пропаноле (2), *n*-бутаноле (3) и *n*-гексаноле (4).

зов. Как видно из табл. 1, такого рода зависимость прослеживается для скоростей роста крейзов во всех ААС, за исключением гексана. Гексан обладает наименьшей вязкостью из всех исследованных сред, однако в его присутствии скорость роста крейзов в ПЭТФ имеет самые низкие значения.

Возможно, такое несоответствие связано с тем, что явление в целом носит существенно более сложный характер, и при рассмотрении скорости вязкого течения жидкости в вершину крейза следует принимать во внимание не только вязкость среды, но и тонкую внутреннюю структуру самого крейза. В настоящее время структура крейзов, образующихся при вытяжке ПЭТФ в ААС, в достаточной степени охарактеризована, следовательно, представляется возможным количественно оценить скорость течения жидкостей с учетом тонкой структуры крейза.

Анализируя закономерности течения жидкостей в вершину крейза, полагали, что движущей силой такого течения является капиллярное давление, величина которого, как известно [1, 2], может быть достаточно велика. В таком случае определение скорости течения жидкости в вершину крейза сводится к вычислению скорости движения (поднятия) жидкости по крейзу как по горизонтальному капилляру. В рамках гидродинамической модели Пуазейля скорость течения жидкости по капилляру  $v_T^1$  выражается следующим образом:

$$v_T^1 = \frac{dh}{dt} = \frac{D_n \gamma}{8\eta h}, \quad (1)$$

**Таблица 2.** Зависимости наиболее вероятных скоростей роста крейзов  $v_p$  и скоростей уширения  $v_{\text{уш}}$  крейзов, развивающихся в ПЭТФ, а также скоростей течения жидкости через пористую структуру крейзов

Среда	$v_p \times 10^{-6}$ , м/с	$v_{\text{уш}} \times 10^{-7}$ , м/с	$v_{\tau}^1 \times 10^{-4}$ , м/с	$v_{\tau}^2 \times 10^{-4}$ , м/с	$v_{\tau}^3 \times 10^{-5}$ , м/с
CCl <sub>4</sub>	24.9	–	3.4	1.9	–
Этанол	5.6	2.0	2.4	1.3	1.05
Пропанол	4.4	1.8	1.3	0.7	–
Бутанол	1.9	0.8	0.9	0.5	0.27
Гексанол	0.5	–	0.6	0.3	0.15
Гексан	0.0005	–	9.5	4.9	–

Примечание. Скорости течения жидкостей вычислены с использованием моделей Пуазейля ( $v_{\tau}^1$ ), Дарси ( $v_{\tau}^2$ ) и определены экспериментально ( $v_{\tau}^3$ ).

где  $h$  – путь, который проходит жидкость по капилляру;  $t$  – время течения,  $\eta$  – вязкость жидкости;  $D_n$  – диаметр капилляра, соответствующий в данном случае эффективному диаметру пор в крейзах;  $\gamma$  – поверхностное натяжение жидкости.

Учитывая тот факт, что рост крейзов осуществляется через все поперечное сечение образца, максимальный путь прохождения жидкости полагали равным половине толщины пленки.

Значения диаметров пор в крейзах, возникающих при деформировании ПЭТФ в спиртах, приведены по данным работ [19, 21] в табл. 1. Для гексана и четыреххлористого углерода параметры структуры крейзов вычислены, исходя из предсказываемой в этих же работах зависимости диаметров пор и фибрилл от величины поверхностного натяжения полимера в этих средах.

Как следует из данных табл. 2, во всех средах, за исключением гексана, изменения в скоростях роста крейзов коррелируют с вычисленными по уравнению (1) изменениями в скоростях капиллярного поднятия жидкостей. Однако скорость роста крейзов во всех жидких средах оказывается на несколько порядков ниже рассчитанной скорости течения жидкости по крейзу как по капилляру. Это ставит под сомнение утверждение о том, что скорость вязкого течения жидкости опреде-

ляет скорость роста крейзов в данных условиях деформирования.

Возможно, что несоответствие изменения скоростей роста крейзов и вычисленных скоростей течения жидкостей по капилляру, моделирующему крейз, связано со сложной внутренней структурной организацией крейза. Нельзя не учитывать и тот факт, что фибриллы, соединяющие противоположные стенки крейзов, способны оказывать значительное сопротивление течению жидкости по пористой структуре крейза.

В этом случае течение жидкости через фибриллярно-пористую структуру крейза следует рассматривать в рамках более сложной гидродинамической модели Дарси, учитывающей сопротивление пористого материала течению. При этом скорость течения среды  $v_{\tau}^2$  определяется как

$$v_{\tau}^2 = \frac{Kp}{\eta h}, \quad (2)$$

где  $p$  – капиллярное давление и  $K$  – коэффициент гидродинамического сопротивления, учитывающий структуру пористого материала (в данном случае фибриллярную структуру крейзов).

Капиллярное давление  $p$  вычисляли согласно уравнению, предложенному в работе [2]

$$p = \frac{2\gamma\phi}{(1-\phi)D_{\phi}} \quad (3)$$

( $\phi$  – объемная доля фибрилл,  $D_{\phi}$  – диаметр фибрилл в крейзе).

Коэффициент гидродинамического сопротивления течению жидкости через структуру крейза оценивали по уравнению Хаппеля [24]. В этом случае структура крейза рассматривается как некая пористая матрица, заполненная цилиндрическими фибриллами, соединяющими противоположные стенки крейзов

$$K = D_{\phi}^2/32\phi \left[ \ln\left(\frac{1}{\phi}\right) - (1-\phi^2)/(1+\phi^2) \right] \quad (4)$$

Как известно [2, 4–6], объемная доля фибрилл в крейзах обратно пропорциональна естественной степени вытяжки полимера в среде, величина которой для ПЭТФ была взята равной 3.6.

Скорости течения жидкости, рассчитанные с использованием уравнений (2)–(4), представлены в табл. 2. Они составили величину порядка  $10^{-4}$  м/с, т.е. на два порядка выше соответствующих скоростей роста крейзов. Кроме того, скорость течения жидкостей, вычисленная с учетом сопротивления течению среды фибриллизованного поли-

мера в крейзах, максимальна для гексана, в то время как скорость роста крейзов в этой среде минимальна.

Это свидетельствует о том, что при деформировании ПЭТФ в присутствии изученных ААС скорость роста крейзов не лимитирована скоростью течения среды в крейз.

Для подтверждения данного вывода были проведены непосредственные измерения скорости течения жидкостей  $v_r^3$  через пленки ПЭТФ, деформированные в этих же жидких средах. Скорость течения жидкой среды определяли методом проникания жидкостей под действием градиента давления. Скорость течения жидкости по фибриллярно-пористой структуре крейзов в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, была измерена при избыточном давлении 0.2 МПа. Заметим, что это давление на порядок ниже капиллярного давления, которое является движущей силой течения жидкости в крейз. Однако данные, приведенные в табл. 2, показывают, что даже при столь низком давлении измеренные скорости течения жидкостей намного выше скорости роста крейзов.

Аналогичное заключение следует и из сопоставления скоростей течения жидкостей со скоростями уширения крейзов  $v_{\text{уш}}$  в этих же средах. В работах [20, 25] было показано, что в зависимости от условий деформирования скорости уширения крейзов подчиняются тем же закономерностям, что и скорости роста. Для них также характерно наличие широкого распределения по скоростям уширения и четко выраженный максимум, соответствующий наиболее вероятной скорости уширения крейзов. Как видно из табл. 2, скорости течения жидкостей как теоретически вычисленные в рамках моделей Пуазейля и Дарси, так и экспериментально измеренные методом проникания жидкостей под действием градиента давления существенно превышают соответствующие скорости уширения крейзов.

Эти результаты еще раз подтверждают вывод о том, что в данных условиях деформирования скорость течения среды не является ключевым фактором, регулирующим скорость развития крейзов на стадии их линейного роста и на стадии уширения. Таким образом, показано, что зависимость скорости роста и уширения крейзов от природы ААС носит достаточно сложный характер, и ни интенсивность снижения поверхностной энергии полимера, ни транспортные свойства жидкости, определяющие скорость ее течения в крейзе, не могут в полной мере объяснить меха-

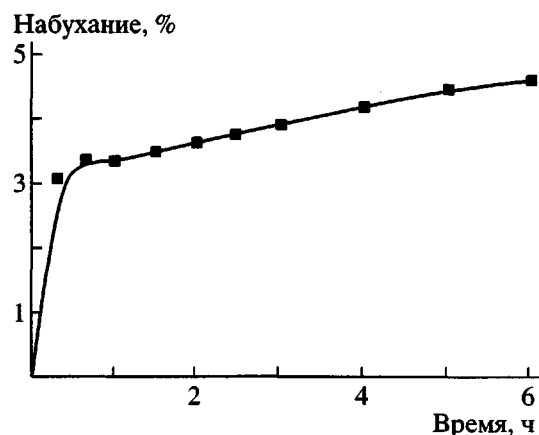


Рис. 2. Зависимость степени набухания ПЭТФ при 65°C в  $\text{CCl}_4$  от времени.

низм влияния жидкой среды на скорость развития крейзов.

В связи с этим для используемых в работе жидких сред была предпринята попытка оценить их возможное пластифицирующее влияние на ПЭТФ под действием напряжения при одноосном растяжении. В случае пластификации полимера влияние жидкости на скорость роста крейзов можно оценить по степени набухания полимера в среде под действием напряжения в локальной зоне деформации. Известно, что набухание полимера определяется интенсивностью взаимодействия полимера со средой и скоростью диффузии среды в полимерную матрицу.

В отсутствие напряжения при комнатной температуре ПЭТФ практически не набухает в использованных в работе жидкостях. Чтобы сопоставить среды по их пластифицирующей способности по отношению в ПЭТФ, была исследована степень набухания полимера в этих жидкостях при повышенной температуре, в предположении, что увеличение температуры аналогично действию напряжения и способствует возрастанию сорбции среды в полимере. Сорбция жидкостей была изучена при температуре 65°C, близкой к  $T_c$  ПЭТФ.

На рис. 2 представлены кривые зависимости сорбции ААС от времени, и полученные данные по степени набухания ПЭТФ в указанных средах в течение 4 ч приведены в табл. 1. Хорошо видно, что сорбция этих жидкостей в ПЭТФ даже при температурах, близких к  $T_c$  полимера, осуществляется довольно медленно и незначительна по величине. Известно [26], что в случае ПЭТФ сорбция растворителей приводит не только к снижению его  $T_c$ , но и к интенсивной кристаллизации

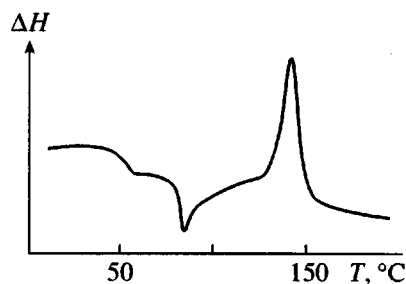


Рис. 3. Термограмма образцов ПЭТФ после набухания в течение 4 ч при 65°C в *n*-гексаноле.

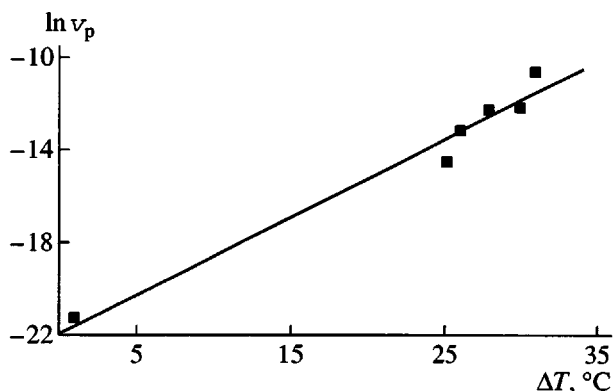


Рис. 4. Зависимость наиболее вероятной скорости роста крейзов при вытяжке ПЭТФ в ААС от снижения температуры стеклования полимера  $\Delta T$  в этих средах.

полимера. Набухание ПЭТФ в растворителях рассматривается как классический вариант диффузии по случаю II [27] и означает, что в начале сорбции в образце формируются однородно набухший слой полимера и незначительный градиент растворителя перед этим слоем. Граница, отделяющая однородно набухший слой полимера от ненабухшего ПЭТФ, выражена довольно резко, и дальнейшая сорбция растворителя сопровождается ее перемещением в объем образца с постоянной скоростью.

Наличие резкой границы раздела между набухшими и ненабухшими слоями ПЭТФ и сам факт их сосуществования подтверждают данные калориметрических измерений. Термограмма ПЭТФ после его набухания в течение 4 ч в гексаноле представлена на рис. 3. На термограмме отчетливо видны две температуры стеклования полимера. Температура стеклования в области высоких температур соответствует переходу в ненабухшем слое ПЭТФ и совпадает с  $T_c$  исходного полимера (80°C). Вторая  $T_c$ , наблюдаемая в области более низких температур, соответствует процессу стек-

лования ПЭТФ в набухшем пластифицированном слое.

В табл. 1 представлены данные по степени набухания ПЭТФ в течение 4 ч в различных средах при 65°C, т.е. в условиях, когда равновесная степень набухания не достигнута, и величина набухания определяется не только сродством жидкости к полимеру, но и скоростью его диффузии. Максимальная степень набухания в данных условиях характерна для четыреххлористого углерода. В ряду спиртов максимальная степень набухания ПЭТФ достигается в этаноле. По мере увеличения длины углеводородного радикала равновесная степень набухания спиртов уменьшается. В гексане в течение этого времени нагревания ПЭТФ практически не набухает. Как видно из табл. 1, аналогично увеличению степени набухания ПЭТФ в среде происходит и снижение его  $T_c$ . В соответствии с этим в предположении, что под действием напряжения среда способна оказывать на полимер пластифицирующее влияние, ее воздействие на полимер должно уменьшаться в ряду четыреххлористый углерод – гомологический ряд спиртов от низшего к высшему – гексан. Важно отметить, что в этой же последовательности, как видно из табл. 1, уменьшается и скорость роста крейзов.

На рис. 4 представлена зависимость наиболее вероятных скоростей роста крейзов в ААС (четырёххлористый углерод, этанол, пропанол, бутанол, гексанол, гексан) от снижения  $T_c$  полимера в среде по сравнению с  $T_c$  на воздухе ( $\Delta T$ ). Как следует из рис. 4, чем в большей степени среда снижает  $T_c$  полимера, тем выше скорость роста крейзов в этой жидкости. В полулогарифмических координатах зависимость скорости роста крейзов от снижения  $T_c$  описывается прямой линией. Как известно [5, 18], аналогично выглядит и зависимость скорости роста крейзов от напряжения вытяжки. Таким образом, влияние пластификации на скорость роста крейзов в ПЭТФ подобно изменению напряжения вытяжки.

Согласно модели Аргона [28, 29], скорость роста крейзов зависит от скорости пластической деформации полимера и геометрии вершины растущего крейза ( $a$  именно, раскрытия крейза в вершине, где и происходит формирование стабильной фибриллярной структуры). В связи с этим очевидно, что пластификация полимера в жидкой среде в локальной зоне деформации должна привести к снижению его сопротивления пластическому течению и к увеличению скорости роста крейзов.

Возможна и еще одна причина изменения скорости роста крейзов, также связанная со способностью среды оказывать локально-пластифицирующее влияние на полимер и влиять на структуру образующихся крейзов. В работах [29, 30] при исследовании пластифицирующего влияния гомологического ряда спиртов на структуру крейзов ПС было установлено, что пластификация способствует уменьшению объемной доли фибрилл в крейзах. Аналогичное изменение объемной доли фибрилл, образующихся при вытяжке ПЭТФ в спиртах под действием постоянной нагрузки, было установлено в работе [20]. Изменение объемной доли фибрилл в крейзах ПЭТФ происходит в соответствии с изменением пластифицирующей способности спиртов. При переходе от бутанола к этанолу она увеличивается по отношению к ПЭТФ и соответственно объемная доля фибрилл в крейзах уменьшается от 0.32 до 0.28. С учетом этого можно ожидать, что в условиях вытяжки под действием постоянного напряжения истинное напряжение в вершине крейза будет возрастать с повышением пластифицирующей активности среды, приводя к увеличению скорости роста крейзов.

Заметим, что как пластифицирующее действие жидкостей, так и их способность снижать поверхностную энергию полимера являются прямым следствием межмолекулярных взаимодействий. Следовательно, можно ожидать очевидной корреляции при оценке влияния жидкостей на полимер с точки зрения их пластифицирующего действия и способности снижать поверхностную энергию.

Однако, очевидно, что подобная корреляция будет наблюдаться лишь в равновесных условиях, когда скорость сорбции или скорость диффузии жидкости в полимер не являются лимитирующими стадиями. В случае используемых в работе ААС оценка пластифицирующего влияния жидкостей была проведена тогда, когда равновесные условия не были достигнуты. В связи с этим степень набухания полимера и снижение его  $T_c$  определяются не только интенсивностью взаимодействия полимер-среда, но и скоростью диффузии жидкостей. Увеличение мольного объема жидкостей замедляет скорость их диффузии в полимер. Как видно из табл. 1, максимальный мольный объем характерен для гексана и гексанола. Именно это и является причиной очевидного несоответствия величин изменения поверхностного натяжения ПЭТФ и степени набухания полимера за определенный период времени в жидкостях различной природы, что позволило для данных сред разделить влияние пластификации и снижения

поверхностной энергии полимера на скорость развития крейзов.

Таким образом, из сопоставления зависимостей наиболее вероятных скоростей роста крейзов, развивающихся при деформировании ПЭТФ в ААС различной природы, со скоростями течения жидкостей в фибриллярно-пористую структуру крейзов, снижением поверхностной энергии полимера и пластифицирующей способностью жидкостей можно сделать предположение, что основное влияние среды на скорость развития крейзов связано с пластификацией полимера в присутствии жидкости под действием напряжения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kambour R.P.* // *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 1973. V. 7. P. 1.
2. *Kramer E.J.* // *Developments in Polymer Fracture* / Ed. by Andrews E.H. London: Appl. Sci., 1979. Ch. 3. P. 55.
3. *Манин В.Н., Громов А.Н.* Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980.
4. *Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
5. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers, Amsterdam; New York: Elsevier, 1996. P. 410.
6. *Вольинский А.Л., Белов Ю.С., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 7. С. 813.
7. *White S.A., Weissman S.R., Kambour R.P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1982. V. 27. № 6. P. 2675.
8. *Kambour R.P., Gruner C.L., Romagosa E.E.* // *Macromolecules.* 1974. № 7. P. 28.
9. *Kambour P.P., Gruner C.L., Romagosa E.E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1973. V. 11. № 9. P. 1879.
10. *Brown H.R., Kramer E.J.* // *Polymer.* 1981. V. 22. № 5. P. 87.
11. *Ярышева Л.М., Чернов И. В., Кабальнова Л.Ю., Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 7. С. 1544.
12. *Синевиц Е.А., Огородов Р.П., Бакеев Н.Ф.* // *Докл. АН СССР.* 1973. Т. 212. № 6. С. 1383.
13. *Narisawa I.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1972. V. 10. № 9. P. 1789.
14. *Koehen D.M., Smolders S.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1975. V. 19. № 6. P. 1163.
15. *Brown H.R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1989. V. 27. № 6. P. 1273.
16. *Пазухина Л.Ю.* Дис. ... канд.хим.наук. М.: МГУ, 1983.

17. Луковкин Г.М. Дис. ... д-ра хим.наук. М.: МГУ, 1987.
18. Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Сточес Р.Н., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1982. Т. 24. № 8. С. 1784.
19. Миронова А.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек соед. А.* 1996. Т. 38. № 5. С. 828.
20. Чернов И.В. Дис. ... канд.хим.наук. М.: МГУ, 1997.
21. Миронова А.А. Дис. ... канд.хим.наук. М.: МГУ, 1994.
22. 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.
23. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
24. Happel J. // *AJChE Journal.* 1959. V. 5. №6. P. 174.
25. Волынский А.Л., Чернов И. В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 2. С. 119.
26. Rebenfeld L., Makarewicz P.J., Weigmann H.D., Wilkes G.L. // *J. Macromol. Sci. C.* 1976. V. 15. № 2. P. 279.
27. Haga T. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982. V. 27. № 7. P. 2653.
28. Argon A.S., Salama S.S. // *Phil. Mag.* 1977. V. 36. № 5. P. 1217.
29. Kefalas V.A., Argon A.S. // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23, № 1. P. 253.
30. Yaffe M.B., Kramer E.J. // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. № 7. P. 2130.
31. Brown H.R. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1986. V. 24. № 1. P. 11.

## The Effect of the Nature of a Liquid Medium on the Rates of Craze Tip Advance and Craze Widening in Poly(ethylene terephthalate)

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

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—The effect of the nature of adsorptionally active liquid media on the rates of craze tip advance and craze widening upon the deformation of PET under the action of the constant tensile stress was studied. The most probable rates of craze tip advance and craze widening were compared with the theoretical calculation and experimental data on the rates of liquid flow through the fibrillar-porous structure of crazes, as well as with the level of polymer surface energy in the presence of a liquid medium and its plasticizing potency. The rates of craze tip advance and craze widening depend on the nature of the liquid medium in a rather complicated fashion, and the craze growth rate upon the deformation of the polymer in the liquid medium is controlled by its possible stress-induced plasticization.