

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ НА ОСОБЕННОСТИ КРЕЙЗИНГА В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКИХ СРЕД¹

© 2007 г. О. В. Аржакова, А. А. Долгова, И. В. Чернов,
Л. М. Ярышева, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
199992 Москва, Ленинские горы

Поступила в печать 26.12.2006 г.

Принята в печать 21.02.2007 г.

Исследовано влияние предварительной ориентации за счет одноосной вытяжки аморфного стеклообразного ПЭТФ выше температуры стеклования на его деформационное поведение при одноосной вытяжке в присутствии жидких ААС. Деформирование образцов ПЭТФ с невысокой степенью предварительной ориентации (до 100%) в присутствии жидких сред протекает по механизму крейзинга, однако по достижении некоего критического уровня (150% для ПЭТФ) способность к крейзингу полностью подавляется. При растяжении с постоянной скоростью по мере увеличения степени предварительной ориентации плотность крейзов возрастает, в то время как деформирование в условиях ползучести сопровождается существенным уменьшением плотности крейзов. Последнее обусловлено частичным залечиванием и сглаживанием поверхностных дефектов при предварительном ориентационном вытягивании, а также влиянием сетки зацеплений. Предварительная ориентация полимера является эффективным способом регулирования как плотности возникающих крейзов, так и объемной доли полимерного фибрillизованного материала в крейзах.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что крейзинг полимеров является одним из видов пластической деформации полимеров наряду с образованием шейки и полос сдвига [1–3]. Крейзинг полимеров можно рассматривать как индуцированный напряжением переход полимера в ориентированное фибрillизованное состояние в локализованных деформационных зонах, называемых крейзами [4–6]. В отличие от других видов пластической деформации крейзинг приводит к увеличению объема образца вследствие развития пористости. Внутренняя структура каждого отдельного крейза составлена асимметричными агрегатами макромолекул, ориентированных вдоль направления вытяжки и упакованных в фибрillы, соединяющие противоположные стенки крейзов. В пространстве такого рода микрофибрillлярные агрегаты разде-

лены порами [5]. Диаметр фибрill в крейзах и пустот между ними составляет от нескольких единиц до десятков нанометров. В целом, согласно современным представлениям, структура фибрillлярного материала в крейзе скорее напоминает перепутанную паутину, чем параллельную укладку упакованных в цилиндры фибрill из ориентированных макромолекул, соединяющих противоположные стенки крейзов [7].

В отличие от классического крейзинга полимеров на воздухе крейзинг при деформировании полимеров в присутствии физически активных жидких сред или так называемых адсорбционно-активных сред² происходит в значительно более широком диапазоне степеней вытяжки вплоть до стадии деформационного упрочнения материала [6]. При этом постепенный переход полимера в ориентированное состояние на границе крейз–неориентированный полимер сопровождается развитием существенной макроскопической пористости (до 60 об. %) в крейзах [6], внутренняя на-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-4897.2006.3).

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

² Этот вид крейзинга носит название “solvent crazing” или “wet crazing” (влажный крейзинг).

ннопористая структура которых стабилизирована действием поверхностно-активной среды. Механизм крейзинга подробно изучен как для аморфных, так и для полукристаллических полимеров и описан в ряде обзоров и монографий [3–7].

Поскольку крейзинг представляет собой один из видов пластического течения полимеров, обусловленного специфической ориентацией макромолекулярных цепей в фибрillах внутри крейзов, представляется важным изучить влияние предварительной ориентации полимеров на развитие данного процесса пластической деформации.

В общем случае деформация полимеров сопровождается ориентацией макромолекулярных цепей (молекулярной ориентацией) вдоль направления вытяжки, что закономерно приводит к возрастанию предела вынужденной эластичности, напряжения стационарного развития деформации (или нижнего предела вынужденной эластичности,) а также предела прочности полимерного материала вдоль указанного направления [8–11]. Этот технологический прием традиционно используется в промышленности для придания прочности полимерным изделиям в виде пленок и волокон [9].

При повышении уровня предварительной ориентации полимера закономерно сокращается диапазон пластической деформации при повторной вытяжке вдоль направления ориентации [11]. Более того, по достижении некоего критического значения деформации способность к последующему пластическому течению практически подавляется [10].

К настоящему времени существуют единичные работы [12–14], в которых проводились исследования способности предварительно ориентированного полимера к деформированию по механизму крейзинга. В частности, были изучены закономерности роста крейзов предварительно ориентированных полимерных пленок при их повторном деформировании в различных направлениях по отношению к оси исходной ориентации [14].

Однако до сих пор остается неясным целый ряд вопросов относительно закономерностей протекания влажного крейзинга ориентированных стеклообразных полимеров, таких как влия-

ние степени предварительной ориентации полимеров на их деформационное поведение в присутствии жидких ААС, а также на процессы зарождения крейзов и формирования фибрillярно-пористой структуры.

В настоящей работе исследованы деформационное поведение и особенности протекания крейзинга в присутствии ААС на примере предварительно ориентированного стеклообразного ПЭТФ как наиболее подробно изученного к настоящему времени полимера с точки зрения крейзинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пленки промышленного аморфного стеклообразного ПЭТФ толщиной 100 мкм. По данным ДСК температура стеклования ПЭТФ составляет 75°C.

Предварительную ориентацию пленок ПЭТФ проводили путем одноосной вытяжки при 80°C со скоростью 100%/мин. Степень предварительной деформации составляла 50, 75, 100 или 150%. По окончании вытяжки образцы полимера быстро охлаждали до комнатной температуры для сохранения максимально высокой ориентации полимера при данной степени вытяжки.

Для дальнейших исследований образцы с размерами рабочей части 4 × 10 мм вырезали вырубным ножом из предварительно ориентированных пленок ПЭТФ.

Механические свойства предварительно ориентированных образцов исследовали при их одноосной вытяжке на воздухе и в присутствии ААС на универсальном динамометре “Instron-1122” со скоростью 20 мм/мин (200%/мин) и в условиях ползучести под действием постоянной нагрузки. Вытяжку образцов осуществляли в направлении предварительной ориентации.

В качестве ААС использовали *n*-пропиловый спирт.

ДЛП предварительно ориентированных образцов исследовали с помощью оптического микроскопа, снабженного системой скрещенных поляроидов.

Микроскопические исследования структуры образцов и подсчет плотности крейзов проводили

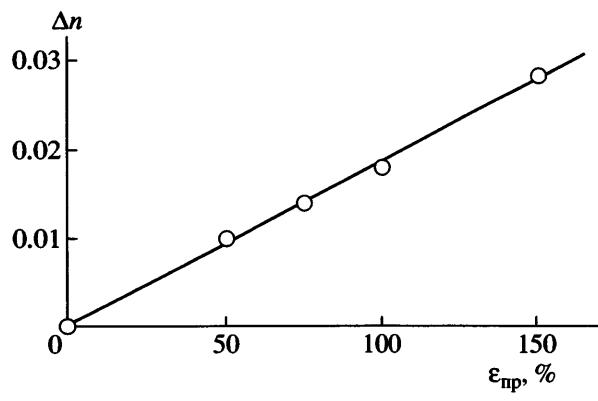


Рис. 1. Зависимость величины ДЛП Δn от степени предварительной деформации ПЭТФ при 80°C.

с помощью оптического светового микроскопа "Opton" и сканирующего электронного микроскопа "Hitachi S-520". Образцы для исследований методом сканирующей электронной микроскопии готовили декорированием поверхности при напылении платины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод ДЛП позволяет напрямую оценить уровень молекулярной ориентации полимера. В настоящее время является установленным фактом, что одноосная вытяжка ПЭТФ выше T_c действительно сопровождается ориентацией полимерных цепей [15, 16]. Как следует из рис. 1, величина ДЛП линейно возрастает при увеличении степени ориентации от 0 для неориентированного ПЭТФ до 0.028 для полимера, предварительно вытянутого на 150%. Измерение ДЛП в указанном диапазоне деформаций полимера хорошо согласуется с известными литературными данными и свидетельствует о том, что в ПЭТФ при 80°C и выбранной скорости деформирования действительно происходит молекулярная ориентация полимерных цепей вдоль направления вытяжки [15].

На рис. 2 представлены динамометрические кривые, полученные при вытяжке в *n*-пропаноле образцов ПЭТФ с различной степенью предварительной ориентации. Кривые носят характерный вид для ПЭТФ: ярко выраженный предел текучести, падение напряжения после прохождения предела текучести, плато стационарного развития

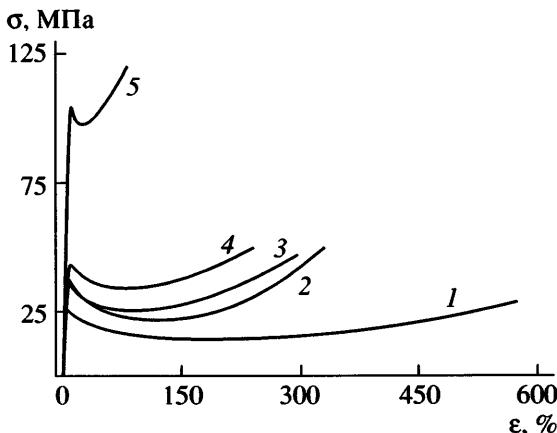


Рис. 2. Диаграммы растяжения предварительно ориентированных образцов ПЭТФ при вытяжке в пропаноле со скоростью растяжения 230% мин. Степень предварительной деформации 0 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4) и 150% (5).

деформации, и, наконец, участок деформационного упрочнения образца и разрыв. Как следует из данных, представленных на рис. 2, с ростом степени предварительной деформации ПЭТФ закономерно увеличиваются механические характеристики материала (модуль упругости, предел вынужденной высокоэластичности, напряжение стационарного развития деформации, а также разрывное напряжение), и динамометрические кривые смещаются в область более высоких напряжений. При этом происходит сокращение участка стационарного развития деформации. Значения отдельных механических характеристик в зависимости от степени предварительной ориентации приведены в таблице.

Возрастание механических показателей при увеличении степени предварительной ориентации в случае ПЭТФ, возможно, связано не только с ориентацией полимерных цепей вдоль направления вытяжки, но также и с возможной частичной индуцированной напряжением кристаллизацией полимера, которая значительно облегчается при упорядочении внутренней структуры полимера благодаря ориентации полимерных цепей в процессе вытяжки [17–20].

Для образцов с предварительной степенью ориентации 25–100% одноосная вытяжка в присутствии ААС протекает по механизму крейзинга с образованием четко видимых множественных крейзов по всей рабочей части образцов. Исключение составляет лишь образец с максимальной

Физико-механические характеристики при растяжении в *n*-пропаноле (скорость растяжения 230%/мин) образцов ПЭТФ с различной степенью предварительной деформации при растяжении исходных пленок при повышенной температуре

Степень предварительной вытяжки, %	Предел текучести, МПа	Напряжение развития стационарной деформации, МПа	Начало ориентационного упрочнения, %	Разрывное напряжение, МПа	Разрывное удлинение, %	Модуль упругости, МПа
0	35	12.5	315–340	29	575	1676
50	50	18	200–220	50	330	1688
75	45	25	145–165	47	296	1724
100	52	20	115–130	50	241	1735
150	112	98	20–35	120	81	3384

степенью предварительной ориентации 150%. Его диаграмма растяжения существенно отличается от соответствующих кривых для образцов ПЭТФ меньшей степени предварительной вытяжки. На деформационной кривой практически отсутствует характерная область плато после прохождения предела текучести. В то же время относительно небольшое падение напряжения непосредственно за пределом текучести сменяется мгновенным и интенсивным ростом напряжения, что свидетельствует о деформационном упрочнении полимера в направлении предварительной ориентации, а также об усилении его механических свойств, обусловленном кристаллизацией. Разрушение образца наблюдается при существенно более низких степенях деформации.

При этом деформация такого образца в присутствии ААС происходит не в локальных деформационных зонах по механизму крейзинга, а развивается достаточно однородно по всей длине рабочей части. Таким образом, предварительная вытяжка ПЭТФ на 150% критическим образом сказывается на механизме деформации полимера при его повторной вытяжке в направлении ориентации. В данном случае полностью подавляется способность полимера к деформированию по механизму крейзинга.

Возникает закономерный вопрос, как изменяется эффективность действия жидких ААС при увеличении степени предварительной ориентации образцов ПЭТФ. Для ответа на этот вопрос сопоставим верхний предел текучести материала σ_t (предел вынужденной высокоэластичности) и нижний предел текучести σ_{ct} (напряжение стационарного развития деформации) материала при деформировании на воздухе и в присутствии

ААС. На рис. 3 представлены соответствующие экспериментальные данные путем сравнения характеристик полимера при деформировании в ААС (*n*-пропаноле) и на воздухе $(\sigma_b - \sigma_{AAC})/\sigma_b$, где σ_b и σ_{AAC} – предел текучести полимера на воздухе и в присутствии ААС соответственно. Как следует из рис. 3, по мере увеличения степени предварительной ориентации образцов эффективность действия ААС на механическое поведение полимера заметно снижается.

Рассмотрим влияние предварительной ориентации на способность полимера к деформированию в присутствии ААС по механизму влажного крейзинга и образованию множественных зон локализованной деформации (крейзов).

Для образцов после вытяжки по механизму влажного крейзинга плотность крейзов для ис-

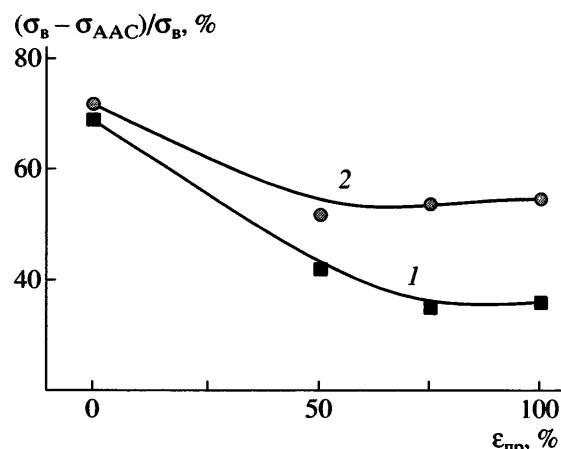


Рис. 3. Зависимость относительного понижения напряжения в пределе текучести (1) и стационарного развития деформации (2) при деформировании образцов ПЭТФ в *n*-пропаноле от степени предварительной деформации полимера. Скорость вытяжки 230%/мин.

ходного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм составляет $50\text{--}80 \text{ mm}^{-1}$; для образцов ПЭТФ со степенью предварительной ориентации 50, 75 и 100% плотность крейзов равна 110–140, 150–170 и $170\text{--}200 \text{ mm}^{-1}$ соответственно. Таким образом, с увеличением степени предварительной ориентации ПЭТФ плотность крейзов (количество крейзов на единицу длину образца) при повторной вытяжке ПЭТФ с постоянной скоростью в присутствии ААС резко возрастает. Так, по сравнению с исходным образцом неориентированного ПЭТФ плотность крейзов в образце ПЭТФ со степенью вытяжки 100% увеличивается почти в 4 раза.

Анализ данных по плотности зарождающихся в каждом отдельном случае крейзов свидетельствует о том, что с ростом ориентации ПЭТФ скорость перехода полимера в фибрillизованное состояние в крейзах заметно понижается, поскольку число мест локализованной деформации (плотность крейзов) увеличивается симбатно повышению уровня напряжения в образцах при постоянной скорости растяжения [6].

По всей видимости, возрастание плотности крейзов при влажном крейзинге с увеличением степени предварительной ориентации образцов связано с существенно большим уровнем напряжения, при котором протекает деформирование [6].

Как было показано ранее [6, 7], процесс зарождения крейзов в полимерных образцах описывается в рамках модели критических условий зародышеобразования по Гриффиту. Известно, что зарождение крейзов в основном происходит по поверхностным дефектам, тем или иным образом присутствующим в реальном полимерном материале. Согласно модели Гриффита, по мере роста уровня напряжения, запасаемого образцом, источником пластической деформации и последующего развития крейзов становятся зародыши все меньшего критического размера. Если предположить, что предварительная ориентация не изменяет свойств всей совокупности потенциальных зародышей пластической деформации, то наблюдаемое поведение полимеров при их повторной вытяжке представляется вполне закономерным: чем выше уровень напряжения в образце, тем больше зародышей вовлекается в механизм пластической деформации, и плотность крейзов увеличивается.

Таким образом, предварительная ориентация полимеров до достижения неких критических предельных степеней ориентации может рассматриваться как эффективный способ повышения плотности крейзов в образце и получения материалов с равномерным распределением пористости по всему объему при растяжении полимера с постоянной скоростью вытяжки.

Чтобы понять природу возникновения крейзов и устраниТЬ фактор переменного напряжения деформирования в условиях вытяжки с постоянной скоростью, предварительно ориентированные ПЭТФ подвергали холодной вытяжке в присутствии ААС при постоянной нагрузке, или в условиях ползучести. При приложении постоянной нагрузки 32.8 МПа плотность крейзов в образцах составляет 60–80 (исходный неориентированный образец ПЭТФ), 10–12 (образец со степенью вытяжки $\epsilon_{\text{пр}} = 50\%$), 6–8 ($\epsilon_{\text{пр}} = 75\%$) и 1–2 mm^{-1} ($\epsilon_{\text{пр}} = 100\%$) при нагрузке 49.2 МПа. В последнем случае был использован более высокий уровень нагрузки, поскольку при более низком напряжении 32.8 МПа заметной ползучести ПЭТФ за разумное время проведения эксперимента не происходило).

Таким образом, в отличие от одноосной вытяжки предварительно ориентированных образцов с постоянной скоростью в условиях ползучести значительно уменьшается плотность зарождающихся крейзов.

Кроме того, как следует из полученных данных, при увеличении степени предварительной ориентации полимера процесс образования и роста крейзов при деформировании в условиях постоянной нагрузки заметно затрудняется, и рост крейзов протекает с существенно меньшей скоростью. Так, анализ кривых ползучести (рис. 4) показывает, что при увеличении степени предварительной вытяжки от 25 до 100% наиболее вероятная скорость роста крейзов (скорость продвижения вершины крейза в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки) падает более, чем на два порядка.

Резкое уменьшение плотности крейзов при ползучести предварительно ориентированных образцов можно объяснить следующим образом. Во-первых, принимая во внимание тот факт, что зарождение крейзов инициируется концентрацией напряжений в наиболее слабых структурных

областях, таких как дефекты поверхности, различного рода структурные неоднородности материала, инородные включения и т.п. [4–7], логично предположить, что в процессе предварительной ориентации происходит частичное залечивание дефектов поверхности. Такой вывод подтвержден данными работы [21], где методом атомно-силовой микроскопии показано, что по мере увеличения ориентации в полимере при его растяжении крупные поверхностные дефекты сглаживаются.

Кроме того, повторной нагрузке подвергаются образцы с существенно упрочненной структурой и, следовательно, с более высокими механическими характеристиками. При этом уровень приложенной постоянной нагрузки 32.8 МПа только для исходного неориентированного образца сопоставим с напряжением в пределе вынужденной высоколастичности (35 МПа). Для предварительно ориентированных образцов уровень приложенной нагрузки намного ниже этого предела. Следует отметить, что в рассматриваемых условиях нагружения в образце в полном соответствии с критерием Гриффита в процесс зарождения крейзов вовлекаются лишь самые “опасные” дефекты.

Для объяснения наблюдаемого поведения исследуемых образцов обратимся к литературным данным об изменении внутренней структуры полимера при его ориентации [10, 22, 23]. Согласно традиционным моделям [10], структура аморфного полимера представляет собой сетку, образованную зацеплениями макромолекул (сетка зацеплений), что является неким подобием структуры сшитого каучука, где узлами сшивок служат зацепления между молекулами [10]. Именно состояние зацеплений и является тем критическим фактором, который определяет механический отклик полимера при нагружении. Предварительная вытяжка способствует ориентации макромолекулярных цепей вдоль направления вытяжки, приводит к изменению морфологии сетки зацеплений и, более того, к формированию новой сетки зацеплений, прочность которой увеличивается по мере роста макроскопической деформации образца. Поскольку рост крейзов осуществляется путем продвижения вершины крейза в направлении, перпендикулярном направлению растяжения полимера, вязкое и пластическое течение растущего крейза встречает сопротивле-

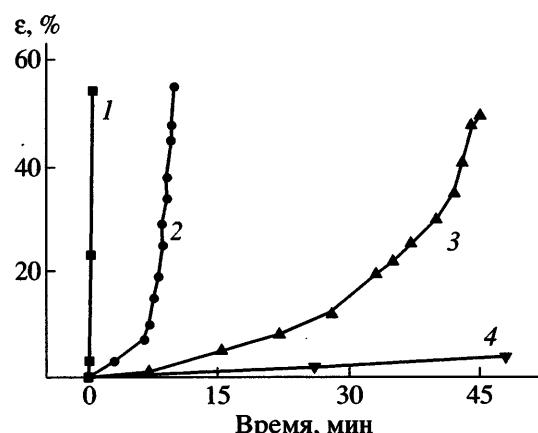


Рис. 4. Кривые ползучести образцов ПЭТФ в *n*-пропаноле под действием постоянной нагрузки 32.8 (1–3) и 49.2 МПа (4). Степень предварительной ориентации образцов 0 (1), 50 (2), 75 (3) и 100 (4).

ние со стороны сформировавшейся в процессе предварительной вытяжки и достаточно плотной сетки зацеплений, ориентированной вдоль направления предварительной вытяжки. Кроме того, оказывается сильно затруднен и процесс перехода полимера в ориентированное фибрillярное состояние в крейзах, так как он происходит за счет распутывания сетки зацеплений [22], прочность которой в направлении вытяжки в случае предварительно ориентированного полимера весьма высока. Следует принимать во внимание и тот факт, что в зоне перехода крейз–блочный полимер ориентации подвергается уже предварительно ориентированный полимерный материал, что, естественно, в свою очередь требует более высоких напряжений пластического течения.

По всей вероятности, все это в совокупности служит причиной существенного замедления скорости роста крейзов при растяжении предварительно ориентированных образцов в условиях ползучести.

Таким образом, предварительная ориентация полимера изменяет как характер локальных неоднородностей структуры, так и морфологию полимера.

Как следует из рис. 2, с увеличением степени предварительной ориентации ПЭТФ уменьшается протяженность плато на деформационных кривых.

Ранее было установлено, что протяженность этого участка плато тесно связана с величиной естественной степени вытяжки полимера λ , которая определяется характерной для данного конкретного полимера плотностью сетки зацеплений [10]. Естественная степень вытяжки ПЭТФ в шейке при комнатной температуре близка к четырем [6]. При предварительной ориентации полимера частичная ориентация макромолекул в направлении вытяжки уже произошла, а общая кратность вытяжки должна соответствовать величине естественной степени вытяжки ПЭТФ. Для определения степени последующей вытяжки полимера в шейке предварительно ориентированные на 50, 75 или 100% образцы ПЭТФ и исходный недеформированный ПЭТФ растягивали на воздухе с постоянной скоростью до одинаковой степени вытяжки. До начала испытаний предварительно инициировали зарождение шейки, перегибая образцы в середине рабочей части, чтобы последующая деформация происходила в строго локальной области. Тогда при растяжении шейка равномерно распространяется по всему образцу. После достижения одинаковой величины деформации оценивали степень вытяжки полимера в шейке. Для исходного образца и образцов с предварительной вытяжкой 50, 75 и 100% эта величина составляет ~4–4.2, 3, 2.5 и 2. При этом произведение полученных значений на величину исходной кратности вытяжки (1, 1.5, 1.75 и 2) дает характерную для ПЭТФ кратность общей вытяжки 4.0–4.2. Как видно, определенные таким образом величины хорошо коррелируют со значениями деформаций, соответствующих началу ориентационного упрочнения материала (рис. 2). Данный факт непосредственно свидетельствует о том, что естественная степень вытяжки λ полимера в шейке равна величине λ для полимерного материала, прошедшего в фибрillлярное состояние в объеме крейзах.

Таким образом, можно полагать, что уменьшение последующей степени вытяжки полимера вследствие увеличения предварительной ориентации ПЭТФ обусловлено ростом объемной доли полимерного материала в крейзах, поскольку объемная доля фибрillл в крейзах обратно пропорциональна естественной степени вытяжки полимера. Если для неориентированного ПЭТФ эта величина составляет 0.25 (естественная степень вытяжки 4.0), то в образцах, предварительно ори-

ентированных на 100%, указанный параметр увеличивается до 0.5.

Данный вывод получил свое экспериментальное подтверждение в работе [13], где прямыми микроскопическими наблюдениями было установлено, что при повторной вытяжке ориентированных образцов ПС вдоль направления предварительной ориентации объемная доля фибрillл v_f в крейзах выше ($v_f = 0.45$), чем объемная доля фибрillл исходного неориентированного образца ($v_f = 0.25$).

Следовательно, предварительная ориентация полимера позволяет регулировать как плотность возникающих крейз, так и объемную долю полимерного фибрillлизованного материала в крейзах.

Таким образом, в настоящей работе исследовано влияние предварительной ориентации полимера выше температуры стеклования на особенности динамики крейзинга. Показано, что предварительно ориентированные образцы сохраняют способность к развитию деформации по механизму крейзинга до достижения некоей критической степени деформации, при которой развитие крейзинга подавлено (150% для ПЭТФ). Если при растяжении с постоянной скоростью по мере увеличения степени предварительной ориентации образцов происходит значительное возрастание плотности крейз, то деформирование предварительно ориентированных образцов в условиях ползучести сопровождается существенным уменьшением плотности зарождающихся крейз, что обусловлено частичным залечиванием и сглаживанием поверхностных дефектов при предварительном ориентационном вытягивании, а также влиянием сетки зацеплений. Установлено, что предварительная ориентация полимера является способом регулирования как плотности возникающих крейз, так и объемной доли полимерного фибрillизованного материала в крейзах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kinloch A.J., Young R.J. Fracture Behaviour of Polymers. London: Elsevier, 1983.
2. Williams J.G. Fracture Mechanics of Polymers. New York: Halsted Press, 1984.

3. Kambour R.P. // *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 1973. V. 7. P. 1.
4. Kramer H.H. // *Adv. Polym. Sci.* 1983. V. 52. P. 1.
5. Volynskii A.L., Bakeev N.F. *Solvent Crazing of Polymers*. Amsterdam: Elsevier, 1995.
6. Estevez R.L., Tijssens E., Giessen V. // *J. Mechanics and Physics of Solids*. 2000. V. 48. P. 2585.
7. Vrentas J.S., Vrentas C.M., Bhombal A.H. // *Polym. Eng. Sci.* 1984. V. 24. № 12. P. 965.
8. Власов С.В., Кулезнев В.Н. *Ориентированное состояние полимеров*. М.: Знание, 1987.
9. Boyce M.C., Parks D.M., Argon A.S. // *Mech. Mater.* 1988. V. 7. P. 15.
10. Ward I.M. // *First Symp. on Oriented Polymers*. London, 1997. P. 25.
11. Dettenmaier M., Kausch H.H. // *Polym. Bull.* 1980. V. 3. № 11. P. 571.
12. Nigel R.F., Kramer E.J. // *Polymer*. 1981. V. 22. № 5. P. 691.
13. Лапшин В.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.
14. Hong K., Strobl G. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 1. P. 268.
15. Vrentas J.S., Vrentas C.M., Bhombal A.H., Lahali M.S. // *Polym. Eng. Sci.* 1984. V. 24. № 12. P. 956.
16. Gowd E.B., Ramesh C.B., Mark S.M., Sanjeeva N., Radhakrishnan J. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 19. P. 6707.
17. Jabarin S.A. // *Polym. Eng. Sci.* 1992. V. 32. № 18. P. 1341.
18. Roland C.M., Sonnenschein M.F. // *Polym. Eng. Sci.* 1991. V. 31. № 19. P. 1434.
19. Chandran P., Jabarin S. // *Adv. Polym. Technol.* 1993. V. 12. № 2. P. 133.
20. Nishino T., Nozawa A., Kotera M., Nakamaea K. // *Review of Scientific Instruments*. 2000. V. 71. № 5. P. 2094.
21. Donald A.M., Kramer E.J., Bubeck R.A. // *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed.* 1982. V. 20. № 7. P. 1129.
22. Donald A.M., Kramer E.J. // *Phil. Mag.* 1981. V. 43. № 4. P. 857.
23. Kisaragi Y., Tomohiro I., Yoshihiro T. // *Int. J. Mech. Sci.* 2003. V. 45. № 11. P. 1863.

The Effect of Preliminary Orientation of Polymers via Tensile Drawing at Elevated Temperature on Solvent Crazing

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

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 199992 Russia
e-mail: arzhakova@genebee.msu.su*

Abstract—The effect of preliminary orientation of an amorphous glassy PET via its uniaxial tensile drawing above the glass transition temperature on the deformation behavior during subsequent tensile drawing in the presence of adsorptionally active environments has been studied. The tensile drawing of the preoriented PET samples with a low degree of preliminary orientation (below 100%) in the presence of liquid environments proceeds via the mechanism of solvent crazing; however, when a certain critical tensile strain is achieved (150% for PET), the ability of oriented samples to experience crazing appears to be totally suppressed. When the tensile drawing of preoriented samples is performed at a constant strain rate, the craze density in the sample increases with increasing the degree of preliminary orientation; however when the test samples are stretched under creep conditions, the craze density markedly decreases. This behavior can be explained by a partial healing and smoothening of surface defects during preliminary orientation and by the effect of entanglement network. The preliminary orientation of polymers provides an efficient means for control over the craze density and the volume fraction of fibrillar polymer material in crazes.