

РАСТРЕСКИВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ПРОЦЕССЕ АБСОРБЦИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

B. С. Ломакина, Р. М. Васенин

Растрескивание полимерных пленок и волокон при поглощении жидкого и парообразных растворителей в отсутствие внешних механических воздействий наблюдали и изучали в ряде работ [1—11]. Несмотря на значительное число исследований, это явление нельзя считать полностью изученным. В данной работе представлены результаты экспериментального изучения растрескивания полимеров при сорбции растворителей с целью установления некоторых закономерностей явления и его причин.

Объекты и методы исследования. Исследование были подвергнуты различные по природе полимеры: поливиниловый спирт (ПВС), мол. вес $3 \cdot 10^4$; полистирол (ПС), мол. вес $4 \cdot 10^4$; полиметилметакрилат (ПММА), мол. вес $5 \cdot 10^4$; поливинилхлорид (ПВХ) марок ПФ-4, мол. вес $5 \cdot 10^4$; Л-7, мол. вес $4,5 \cdot 10^4$; Л-5, мол. вес $6,5 \cdot 10^4$; С-5, мол. вес $5 \cdot 10^4$; полиакрилонитрил (ПАН), мол. вес $9,5 \cdot 10^4$; полиамид (ПА) АК 60/40, мол. вес $2 \cdot 10^4$; поливинилацетат (ПВА), мол. вес $1 \cdot 10^6$; ацетилцеллюлоза (АЦ), нитропропилен (НЦ), этилцеллюлоза (ЭЦ), полиэтилен (ПЭ), мол. вес $2,5 \cdot 10^4$; полипропилен (ПП), мол. вес $3,5 \cdot 10^5$; гуттаперча (ГТ).

Пленки полимеров получали испарением растворителя из 5—10%-ных растворов полимера на стеклянной поверхности. Полученные пленки толщиной 100—200 μm высушивали при комнатной температуре в вакууме в течение 1,5 часа и затем выдерживали в эксикаторе над хлористым кальцием не менее трех суток. Термическую обработку проводили по методике [12, 13]. В качестве сорбирующихся веществ использовали разные по природе жидкости: типичные растворители полимеров, жидкости, в которых полимеры ограниченно набухают, и индифферентные жидкости.

Растрескивание пленок наблюдали и фотографировали при помощи микроскопа МБИ-6 в проходящем свете. Поверхность полученных пленок исследовали в электронном микроскопе ЭМ-7 методом реплик. Смачиваемость пленок индифферентными жидкостями определяли по углу смачивания, рассчитываемому по высоте и радиусу капли жидкости, нанесенной на поверхность полимера. Кинетику сорбции изучали весовым методом, а изменение линейных размеров образца на вертикальном оптическом ИКВ [14] и измерительном микроскопе МИР-12. Скорость диффузии растворителя в полимере определяли по перемещению оптической границы [15].

Феноменология явления. При контакте полимера с растворителем, вызывающим явление растрескивания, первые трещины появляются по истечении некоторого времени t_1 после нанесения растворителя на полимер. Начиная с момента времени t_1 , происходит постепенное образование новых трещин и рост ранее появившихся. При пересечении растущих трещин их дальнейший рост прекращается. Конечным результатом растрескивания является сетка трещин различной длины (2,6—300 μm) и ширины (1—45 μm) по всему образцу, соответствующая времени t_2 конца растрескивания.

Исследование локального набухания образцов под каплей растворителя, проведенное на полимерах ПВС, ПС, ПММА, ПВХ*, показало, что первые трещины появляются в центре под каплей. Рост трещин не имеет направленного характера и постепенно под каплей растворителя образуется сетка трещин. Однако на границе капли трещины растут по периметру капли на расстоянии 200—300 μm от ее края. Вне площади, занимаемой каплей, трещины не возникают и не прорастают за ее пределы.

Анализ полученных данных позволяет сделать ряд обобщений.

1. Возникновение и интенсивность растрескивания полимера в процессе сорбции зависит от природы растворителя. Жидкости, смачивающие поверхность полимера, в которых он не набухает, не вызывают растрескивания образцов, если даже на их поверхности имеются микротрещины или на них предварительно нанесены царапины, надрезы, проколы. Растрескива-

* Там, где это не оговорено, приведены данные для ПВХ марки Л-7.

ние наблюдается только в тех растворителях, в которых полимер ограничен или неограниченно набухает. Однако не все типичные растворители полимера вызывают его растрескивание. Например, при набухании ПС в толуоле и хлороформе трещины не возникают, хотя они являются растворителями ПС, как, например, бензол, хлорбензол и др. В ацетоне ПС ограничено набухает и тем не менее полимер растрескивается. Образцы ПВХ марки ПФ-4 растрескиваются при набухании и в плохих (диоксане, хлорбензоле) и в хороших (тетрагидрофуране) растворителях, но не растрески-

Скорость набухания полимеров и время начала и конца растрескивания

Система	Время достижения максимальной степени набухания	Коэффициент диффузии D , см ² /сек	t_1 , мин.	t_2 , мин.
ПС—хлорбензол	9 сек.	5,5	0,25	1,5
ПС—бензол	16 сек.	4,12	1	2
ПС— CCl_4	64—81 сек.	1,2	1	4
ПММА—хлороформ	2—2,5 мин.	2,8	0,25	0,75
ПММА—дихлорэтан	3—3,5 мин.	2,58	0,42	1,5
ПММА—тетрагидрофуран	3,5—4 мин.	1,9	0,5	1,5
ПВХ—ацетон	8—9 мин.	3,29	0,5	2
ПВХ—этилацетат	14 мин.	0,79	1	4
ПВХ—диоксан	40 мин.	0,197	25	26

вается в одном из лучших растворителей ПВХ — циклогексаноне. ПА растрескивается в метаноле и этаноле, но не растрескивается в воде, хотя во всех растворителях полимер ограничено набухает. При сорбции растворителей, обладающих большей скоростью растворения полимера, происходит быстрое растрескивание образцов с образованием сетки трещин (ПС — хлорбензол, бензол, ПММА — дихлорэтан, хлороформ, ПВХ — хлорбензол). Сорбция растворителей, имеющих меньшую скорость растворения, приводит к образованию отдельных трещин и росту краевых:

2. Растрескивание полимеров под влиянием растворителей происходит при температуре примерно на 30° ниже их температуры стеклования. Это показано на примере ПВА и ПА. Пленки ПВА при 20° не растрескиваются, но при 0° набухание ПВА в метаноле вызывает появление отдельных трещин по краям образца; при -5° в образце появляются трещины не только по краям, но и в других местах. Понижение температуры опыта до -10° приводит к интенсивному растрескиванию пленок ПВА с образованием сетки трещин. Кристаллический полимер ПА растрескивается при комнатной температуре, но не растрескивается при 65° . Кристаллические ПЭ, ПП, ГТ не растрескиваются ни в одном из примененных растворителей, поскольку их температура стеклования (-70°) много ниже температуры опыта (20°). Для таких полимеров, как ПВС, ПММА, ПС, ПВХ, найдены критические температуры, выше которых не наблюдается явление растрескивания: ПВС — 50, ПММА — 70, ПС — 60, ПВХ — 60°. Пленки производных целлюлозы не растрескиваются при набухании ни в одном из растворителей в интервале температур -10 — 50° , хотя по литературным данным [1,9] растрескивание волокон целлюлозы наблюдали, а температура стеклования их по одним данным [16] $\sim 50^\circ$; по другим — лежит выше температуры разложения [17].

3. В образцах, полученных методом испарения, образуются крупные первичные трещины, которые в последующих стадиях соединяются сеткой мелких трещин. В закаленных образцах образуется только мелкая сетка трещин, а в отожженных — одновременно появляются как крупные, так и мелкие трещины. Изменение топографии свидетельствует о различии микроструктуры образцов полимера [18—20], определяющих распределение

ние остаточных внутренних напряжений [21] и скорость проникновения растворителя в полимер.

4. Время начала и конца растрескивания зависит от скорости проникновения растворителя в полимер. В таблице приведено сопоставление результатов весового набухания — время достижения максимальной степени набухания — и коэффициентов диффузии растворителей в полимеры со временем t_1 и t_2 растрескивания. Из данных следует, что чем больше коэффициент диффузии, тем быстрее набухает полимер и тем меньше время t_1 и t_2 .

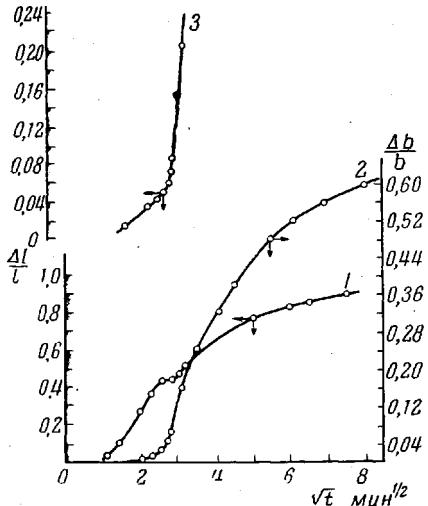


Рис. 1. Кинетика изменения линейных размеров образца ПВС, набухающего в воде при 20°: толщины (1), длины (2) и перемещения оптической границы (3)

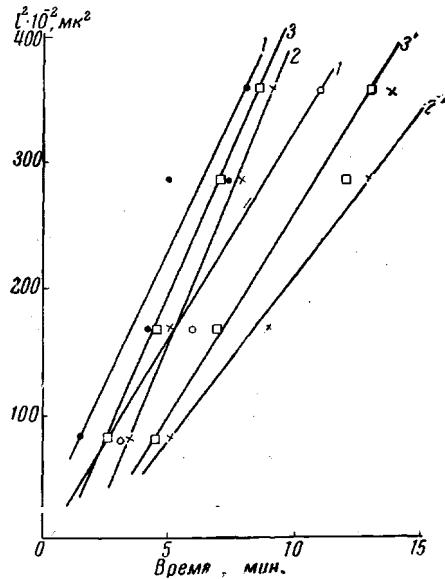


Рис. 2. Изменение времени начала и конца растрескивания пленок ПВС в зависимости от толщины образца: 1, 1' — t_1 и t_2 для исходных; 2, 2' — закаленных; 3, 3' — отожженных образцов, соответственно

5. Начало растрескивания полимера при поглощении растворителя совпадает с быстрым увеличением площади пленки и для некоторых систем с уменьшением скорости роста толщины (ПВС — вода), как показано на рис. 1.

6. Растрескивание полимеров начинается в момент, когда фронт растворителя подходит близко к центру пленки, но в центре еще сохраняется сухое ненабухшее ядро. На рис. 1 представлены данные перемещения оптической границы во времени в пленке, свободно погруженной в растворитель для системы ПВС — вода. Быстрый подъем кривой при проникновении растворителя на 60 мк совпадает с началом растрескивания и обусловлен подводом вещества с трех сторон: с плоскостей пленки и торца. Кривая обрывается при 180—200 мк, что соответствует толщине пленки, ввиду исчезновения оптической границы при встрече фронтов растворителя в центре пленки. Естественно поэтому влияние толщины на время начала и конца растрескивания. Чем больше толщина пленки, тем больше время t_1 и t_2 . В соответствии с диффузионным проникновением растворителя в полимер, эти данные в координатах t^2 — t представляют прямые линии (рис. 2). Изменение толщины пленки ПС при сорбции хлорбензола от 0,15 мм до 0,24 мм приводит к увеличению времени начала растрескивания с 15 до 25 сек., а времени конца растрескивания с 1 до 2,5 мин.

Совокупность полученных данных подтверждает идею, высказанную в работах Германса [9], Розена [8] и Алфрея [7] о том, что изучаемое яв-

ление обусловлено возникающими в процессе абсорбции (набухания) растягивающими напряжениями. Расклинивающее давление жидкостей не может быть причиной растрескивания полимеров, поскольку электронно-микроскопически установлено отсутствие микротрещин на поверхности полимера, а заведомо создаваемые трещины при сорбции индифферентных жидкостей не растут. Остаточные напряжения в пленках полимеров могут изменить топографию и скорость растрескивания, но первопричиной растрескивания не являются. Изменение топографии и времени t_1 и t_2 растрескивания образцов с различной предысторией является следствием изменения надмолекулярной организации полимера, определяющей скорость проникновения растворителя в полимер и топографию локальных внутренних напряжений.

Выводы

1. Изучено растрескивание полимерных пленок при поглощении растворителей в отсутствие внешних механических воздействий.
2. Время начала и конца, а также и топография растрескивания зависят от скорости проникновения растворителя в полимер и предыстории образца.
3. Установлена связь между временем начала растрескивания, изменением линейных размеров пленки и глубиной проникновения фронта растворителя в полимер.
4. Показано, что основной причиной, вызывающей растрескивание пленок, являются биаксиальные растягивающие напряжения набухших слоев, действующие на ненабухший внутренний слой пленки и разрушающие его при достижении им определенной толщины.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
23 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Mathaeis, Iharbuch deutsch Luft — Fahrtforschung, Berlin, 1941.
2. R. Vieweg, W. Schneideg, Kunststoffe, 33, 268, 1943.
3. А. П. Александров, Вестн. АН СССР, 1944, № 7/8, 51.
4. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
5. В. Регель, Ж. техн. физики, 21, 287, 1951.
6. L. E. Nielsen, J. Appl. Polymer Sci., 1, 24, 1959.
7. T. Alfrey, E. E. Gurnee, W. G. Lloyd, J. Polymer Sci., C12, 249, 1966.
8. B. Rosen, J. Polymer Sci., 49, 177, 1961.
9. P. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellulose Fibres, London, 1946.
10. I. B. Howard, SPE Journal, 15, 397, 1959.
11. C. D. Weiske, Kunststoffe, 54, 626, 1964.
12. N. F. Waters, J. Mater. Sci., 1, 354, 1966.
13. М. Д. Смирнов, Л. Е. Батрич, Пласт. массы, 1965, № 6, 41.
14. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 6, 624, 1964.
15. Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, В. И. Коробко, Высокомолек. соед., 7, 593, 1965.
16. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1959.
17. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химическая литература», 1963.
18. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 7, 2408, 1965.
19. Г. Л. Слонимский, В. И. Павлов, Высокомолек. соед., 7, 1279, 1965.
20. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 2139, 1965.
21. В. Р. Регель, Ю. Н. Недошивин, Ж. техн. физики, 23, 1933, 1953.