

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 7

УДК 539.37/38:678.744

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ И СТАТИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ

М. В. Фролов

Известно, что введение в полимер растворителя влияет на его механические свойства так же, как повышение температуры, если только между растворителем и полимером нет значительного энергетического взаимодействия, проявляющегося в тепловых эффектах. Поэтому полимер, бывший в чистом виде стеклообразным, при введении в него растворителя переходит в высокоэластическое, а затем и в вязкотекучее состояние [1]. Однако вследствие различного механизма воздействия температуры и растворителя на полимер, следует ожидать некоторого отличия в механизме перехода полимера из одного состояния в другое при действии каждого в отдельности из приведенных выше факторов. Это отличие должно особенно четко проявляться в полимерах, имеющих ярко выраженную надмолекулярную структуру, вследствие различия в сорбции растворителя отдельными участками такого полимера. В связи с этим представляет интерес изучение деформации кристаллических полимеров в процессе сорбции ими растворителя.

С этой целью был разработан новый метод и прибор для определения деформации полимеров при совместном действии статической нагрузки и растворителя. Указанный метод был разработан по аналогии с термомеханическим методом, предложенным Каргиным с сотр. [2]. В отличие от термомеханического метода, в описываемом методе обеспечивается постоянный рост во времени не температуры, а концентрации растворителя.

Принципиальная схема прибора для определения деформации полимеров при совместном действии нагрузки и постоянном росте концентрации растворителя приведена на рис. 1. Образец полимера 4 устанавливается в зажимы 2 и опускается в стеклянную емкость для раствора 3. Верхний зажим 2 связан с помощью гибкого тросика 6 с грузом 8. На тросике 6 имеется указатель, показвающий на шкале 7 деформацию полимера под действием нагрузки. Весь прибор смонтирован на штативе 1. После установки образца полимера указатель на тросике устанавливается на нулевое положение, и емкость заливается раствором. В качестве раствора применяют двухкомпонентную систему, состоящую из растворителя и жидкости, в которой данный полимер не растворяется и не набухает. Напри-

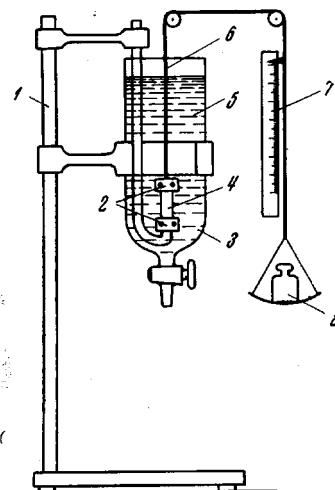


Рис. 1. Принципиальная схема прибора для изучения деформации полимеров при совместном действии нагрузки и постоянном росте во времени концентрации растворителя:
1 — штатив; 2 — зажимы; 3 — емкость для раствора; 4 — образец полимера; 5 — раствор; 6 — гибкий тросик; 7 — шкала; 8 — груз

мер, для полимеров на основе полистирола можно применять систему бензол — этиanol. При этом заранее готовится серия растворов с возрастающей концентрацией растворителя, например, 0; 10; 20; 30% и т. д. Вначале образец полимера заливают раствором с минимальной концентрацией растворителя и по истечении некоторого промежутка времени, необходимого для установления равновесия между сорбцией и десорбцией растворителя полимером, отмечают по шкале деформацию полимера. Затем раствор сливают, а образец полимера заливают другим раствором с более высокой концентрацией растворителя и также отмечают деформацию полимера. Процесс ведут до тех пор, пока концентрация растворителя не достигнет 100% или образец полимера не разрушится до достижения этой концентрации.

Наибольший интерес для испытания по описанному выше методу представляют полимеры, которые при действии температуры не переходят в высокоэластическое или вязкотекучее состояние вследствие процессов термического сплавления или деструкции. Поэтому в качестве объекта для исследований был выбран поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярным весом $5 \cdot 10^4$ и числом ацетатных групп 1,2%. Выбор ПВС обусловливался, помимо его неспособности переходить под действием температуры в высокоэластическое и вязкотекучее состояние, кристалличностью ПВС [3]. Для испытаний применяли прямоугольные образцы ПВС размером 5×20 мм и толщиной 100–110 мк. Образцы вырезали из пленки, полученной формированием из 5%-ного раствора ПВС на зеркальном стекле и последующей сушки в течение 3 суток при 20°. Испытания прочности образцов проводили в условиях кондиционирования при 20° и относительной влажности 65%. При этом скорость растяжения образцов ПВС составляла 25 мм/мин. В качестве растворов использовали двухкомпонентную систему вода — ацетон. Время выдержки образцов полимеров в растворах составляло по 10 мин. для каждой концентрации раствора, что условно соответствовало изменению концентрации на 1%/мин. Нагрузка на образцы была выбрана из расчета 10% от разрывного усилия.

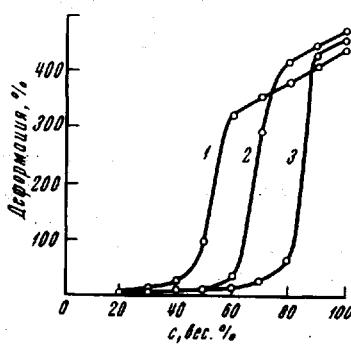


Рис. 2. Зависимость деформации термообработанных пленок ПВС от концентрации растворителя, с

Температура обработки (°C): 1 — 20; 2 — 100; 3 — 200. Время термообработки — 2 мин.

Проведенные исследования показали, что деформация ПВС под действием статической нагрузки и при постоянном росте концентрации растворителя является многостадийным

процессом, отражающим переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое и затем в вязкотекучее состояние. В связи с этим на кривых деформация — концентрация растворителя возникают участки, соответствующие этим состояниям полимера. Такие кривые характерны, например, для пленок ПВС, пластифицированных глицерином. Для непластифицированных пленок ПВС переход из высокоэластического состояния в вязкотекучее отсутствует (кривая 1 на рис. 2). Это, вероятно, связано с большим числом связей между структурными элементами непластифицированного ПВС. Поэтому часть этих связей при сорбции ПВС растворителем остается неразрушенной и, как следствие этого, полимер не переходит в вязкотекучее состояние. Аналогичное явление наблюдается при исследовании деформации термообработанных пленок ПВС (рис. 2). Термообработка пленок ПВС приводит к увеличению числа связей между макромолекулами за счет дегидратации гидроксильных групп [3]. Это приводит, как и следовало ожидать, к сдвигу кривых деформация — концентрация растворителя в область более высоких концентраций растворителя и уменьшению участка высокоэластичности (кривые 1—3 на рис. 2).

При визуальном наблюдении процесса деформации пленок ПВС в растворителе выявляются следующие особенности переходов ПВС из одного состояния в другое. При увеличении концентрации растворителя поверхность непластифицированных образцов ПВС сначала покрывается мелкой сеткой трещин, направленных перпендикулярно или под небольшим углом к направлению действия нагрузки. Число этих трещин связано с условиями термообработки пленок ПВС: чем выше температура обработки, тем меньше возникает трещин на поверхности образца. В процессе возникновения трещин образец полимера еще находится в стеклообразном состоя-

нии. Дальнейший рост концентрации растворителя приводит к образованию утонченной части («шейки») в местах образования одной или нескольких трещин (рис. 3). Скачкообразное возникновение одной или нескольких шеек отражается на кривых деформации в резком увеличении относительного удлинения образца и соответствует переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Характерно, что в этот переходный период в полимере существуют макроучастки, находящиеся одновременно либо в высокоэластическом, либо в стеклообразном состоянии. При этом утолщенные участки ПВС всегда находятся в стеклообразном, а утонченные (шееки) — в высокоэластическом состояниях. Особенно четко это явление наблюдается у образцов ПВС, предварительно подвергнутых термообработке, и связано, вероятно, с увеличением степени кристалличности ПВС в процессе термообработки [3].

Совместное существование стеклообразных и высокоэластичных участков в полимере продолжается сравнительно недолго — 10—15 мин. В течение этого времени происходит постепенное увеличение длины высокоэластичных шеек за счет уменьшения размеров утолщенных участков полимера, находящихся в стеклообразном состоянии. После окончания процесса перехода более толстых частей образца в тонкую шейку образец полимера становится однородным и характеризуется большими (сотни процентов) обратимыми деформациями, что свидетельствует о его полном переходе в высокоэластическое состояние. Дальнейшее увеличение концентрации растворителя приводит лишь к небольшому удлинению полимера (пологий участок на кривых 1—3, рис. 2).

Представляет интерес обнаруженное в работе явление, заключающееся в переходе термообработанных при температуре выше 100° образцов ПВС в высокоэластическое состояние только при совместном действии растворителя и механической нагрузки. В частности, образцы пленок ПВС, обработанные при 200°, при растяжении ведут себя как хрупкие тела. Обработка этих образцов в свободном состоянии 100%-ным растворителем не переводит их в высокоэластическое состояние. В то же время совместное воздействие нагрузки и растворителя приводит к переходу ПВС из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Это явление, так же как и другие, описанные выше особенности деформации кристаллического полимера в среде растворителя, связано, вероятно, с сорбцией растворителя прежде всего на границах раздела первичных надмолекулярных структур, образующих кристаллическую фазу. Одновременное приложение механической нагрузки к образцу полимера увеличивает «расклинивающее» действие растворителя в направлении усилия. В результате совместного действия растворителя и механического усилия происходит разрушение кристаллической фазы без потери сплошности полимера, т. е. без дальнейшего разрушения первичных надмолекулярных структур (пачек, фибрill и т. д.). Непосредственный переход при этом полимера в высокоэластическое состояние вы-

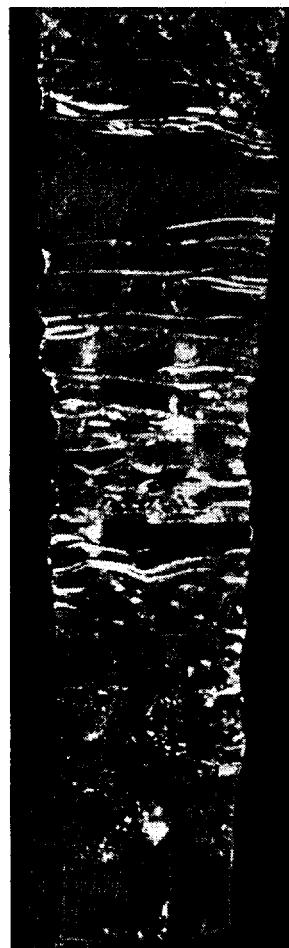


Рис. 3. Внешний вид образца ПВС в период перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние ($\times 6$)

зывает предположение, что высокоэластичность полимеров в рассматриваемом случае связана не с деформацией макромолекул, как таковых, или их участков, а с деформацией первичных надмолекулярных структур.

Выводы

1. Разработан и испытан новый метод и прибор для определения деформации полимеров при совместном действии растворителя и механического усилия.

2. Исследована деформация пленок поливинилового спирта (ПВС) под действием статической нагрузки и при постоянном росте во времени концентрации растворителя. Показано, что деформация пленок ПВС в среде растворителя является многостадийным процессом, связанным с переходом ПВС из стеклообразного в высокоэластическое и затем в вязкотекущее состояние.

3. Рассмотрены некоторые особенности перехода пленок ПВС из стеклообразного в высокоэластическое состояние при совместном действии растворителя и механической нагрузки. Предположено, что эти особенности деформации пленок ПВС связаны с сорбцией растворителя на границе раздела надмолекулярных структур и последующего разрушения кристаллической фазы под действием механического усилия.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
5 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
3. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, Изд-во АН ССР, 1962.

SOME SPECIAL FEATURES OF THE POLYVINYL ALCOHOL FILMS DEFORMATION UNDER THE JOINT ACTION OF THE SOLVENT AND STATIC LOAD

M. V. Frolov

Summary

The deformation of the polyvinyl alcohol films under the action of the static load and solvent, with concentration of the latter being increased in time, was investigated. It was shown that the deformation of the polyvinyl alcohol films in the solvent is the multistage process, connected with transition of the polyvinyl alcohol from the vitreous state to the high elastic state, and then to the state of the viscous flow. Some specific features of the polyvinyl alcohol films transition from the vitreous state to the high elastic state were considered. It was supposed that these special features of the polyvinyl alcohol films deformation are connected with the solvent sorption on the boundaries of the supermolecular structures and following crystalline phase destruction under the action of the mechanic efforts.
