

УДК 541.64:539.3

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА,
ДЕФОРМИРОВАННОГО В ЖИДКИХ
АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ**

***A. Л. Волынский, А. Г. Алексеров, Т. Е. Гроховская,
Н. Ф. Бакеев***

Исследована зависимость механических и термомеханических свойств аморфного стеклообразного ПЭТФ от степени его растяжения в жидких адсорбционно-активных средах. Показано, что с увеличением степени растяжения, начиная с $\sim 200\%$, происходит резкое изменение механического и термомеханического поведения ПЭТФ. На основании полученных данных предложен механизм наблюдаемых явлений, согласно которому процесс деформации ПЭТФ в адсорбционно-активной среде рассматривается как переход полимера в ориентированное и высокодисперсное состояние внутри специфических микротрецин. По мере развития деформации количество высокодисперсного материала непрерывно возрастает, что приводит к накоплению системой большого избытка высокоразвитой поверхности и возможности коагуляции материала микротрецин непосредственно в адсорбционно-активной среде.

Ранее [1, 2] было показано, что стеклообразные полимеры, деформированные в адсорбционно-активных средах, обнаруживают необычное механическое поведение, обусловленное специфической структурой микротрецин, возникающих и растущих при растяжении стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах [3]. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что в этих условиях стеклообразный полимер переходит в некоторое новое структурное состояние, которое характеризуется необычным комплексом физико-механических свойств. В данной работе на примере аморфного стеклообразного ПЭТФ исследовано влияние природы некоторых адсорбционно-активных сред и степени растяжения в них на механическое и термомеханическое поведение образующегося в результате деформации материала.

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 100–800 $\mu\text{м}$. Для исследования механических свойств вырубали образцы в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части $5 \times 15 \text{ м.м.}$. Образцы растягивали в различных средах с помощью ручных подвижных зажимов до определенных степеней деформации, после чего их освобождали и высушивали. Усадку образцов находили как $\varepsilon = \Delta l / \Delta l' \cdot 100\%$, где $\Delta l'$ – изменение длины образца при растяжении, Δl – изменение длины образца при высушивании или нагревании. Термомеханические исследования проводили по методике, описанной в [4]. Измерение напряжений, возникающих в образцах ПЭТФ в процессе ухода адсорбционно-активной среды, проводили следующим образом. Образец полимера растягивали с помощью динамометра в среде n -пропанола до необходимой степени удлинения, после чего уменьшали напряжение до нуля, не освобождая образец из зажимов. Затем удаляли n -пропанол и регистрировали во времени напряжения, возникающие в образце в процессе сушки. Морфологию деформированных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа HSM-2A. Образцы для электронно-микроскопического исследования получали методом хрупких сколов при температуре жидкого азота. Скол осуществляли параллельно оси растяжения.

Из рис. 1 хорошо видно, что примерно до 200% удлинения ПЭТФ деформируется практически обратимо, так как величины остаточных деформаций малы. Более подробно такого рода обратимые деформации стеклообразных полимеров были рассмотрены ранее [1]. Однако, начиная с $\sim 200\%$, ПЭТФ, деформируемый в адсорбционно-активной среде, начинает показывать значительные остаточные деформации. Так же как и при растяжении стеклообразного полимера на воздухе с образованием шейки,

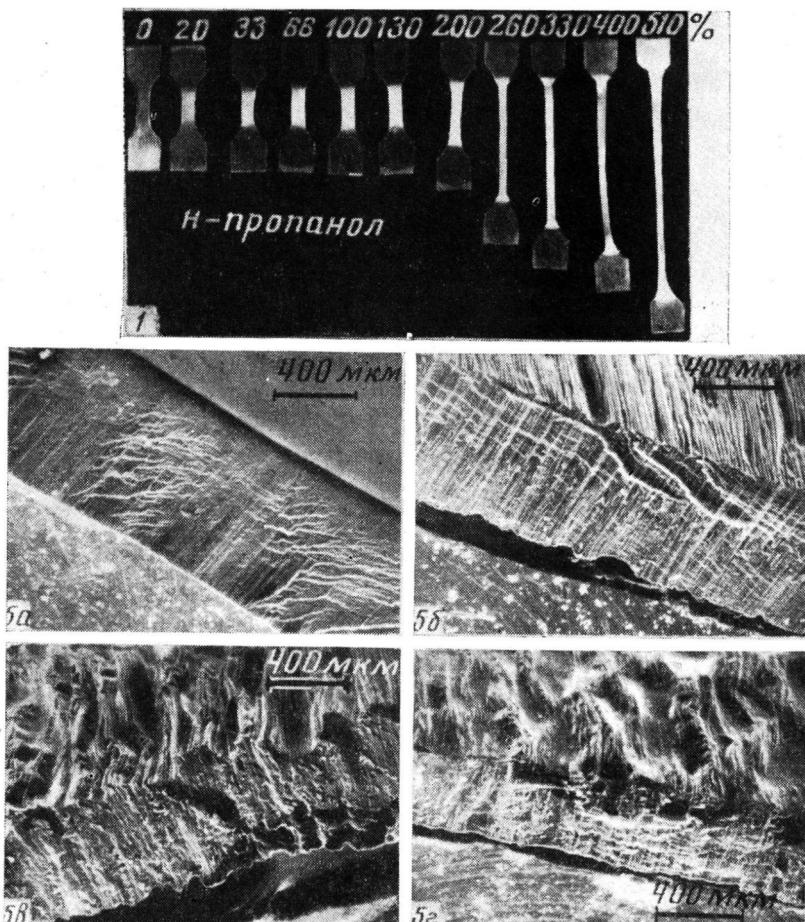


Рис. 1. Внешний вид образцов ПЭТФ, деформированных в среде *n*-пропанола до различных степеней удлинения и высушенных в свободном состоянии

Рис. 5. Сканирующие электронные микротографии образцов ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле на 25 (а), 50 (б), 100 (в) и 200% (г)

величины остаточных деформаций в таких образцах пропорциональны степени растяжения. Сходство этих образцов с образцами ПЭТФ, деформированными на воздухе, подчеркивает также заметное уменьшение ширины рабочей части у образцов, деформированных до высоких степеней удлинения. Однако в отличие от стеклообразных полимеров, деформированных на воздухе, в этом случае не наблюдается отчетливо выраженной шейки на каком-либо одном участке образца, с последующим распространением ее на всю рабочую часть. Как видно из рис. 1, уменьшение ширины рабочей части образца по мере деформации его в адсорбционно-активной среде происходит довольно равномерно. На рис. 2 представлена зави-

симость величины обратимой деформации от степени растяжения ПЭТФ в некоторых средах, вызывающих его интенсивное микрорастягивание при растяжении. Хорошо видно, что, начиная с ~ 180 – 200% удлинения, величина обратимой деформации при высушивании образца заметно падает. Примерно с 260% величина усадки достигает $\sim 20\%$ и после этого заметно не изменяется независимо от природы выбранных адсорбционно-активных сред. Как видно из представленных данных, уменьшение величины обратимых деформаций начинается в том же интервале степеней растяжения, что и уменьшение ширины деформируемых образцов. Таким образом, можно полагать, что величина предварительного растяжения в адсорбционно-активной среде определяющим образом влияет на структуру и свойства образующегося материала.

В связи с этим были исследованы термомеханические свойства образцов ПЭТФ, растянутых в адсорбционно-активной среде (*n*-пропаноле) до различных степеней удлинения. Данные такого рода могут помочь выяснению механизма наблюдаемых явлений, поскольку термомеханическое поведение ПЭТФ тесным образом связано с особенностями его предварительной деформации в адсорбционно-активной среде [4]. С этой целью было исследовано изменение линейных размеров образцов ПЭТФ, растянутых до различных степеней удлинения в *n*-пропаноле и высушенных с зафиксированными размерами в зависимости от времени при 140° . Как было показано ранее [4], отжиг выше температуры стеклования T_c полученных в этих условиях образцов ПЭТФ и высушенных в зажимах приводит к их самопроизвольному удлинению (СПУ). Механизм этого явления связывали с коагуляцией избытка межфазных поверхностей раздела, запасаемых системой в процессе сушки образца с зафиксированными размерами. Оказалось, что степень предварительного растяжения образцов ПЭТФ в *n*-пропаноле оказывает существенное влияние на механическое поведение материалов, получаемых после удаления адсорбционно-активной среды. Как видно на рис. 3, в зависимости от степени растяжения резко изменяется величина СПУ, а также вид термомеханических кривых. Для части образцов СПУ оказывается столь значительным, что конечные размеры образца превышают начальные (кривые 1, 2). При больших степенях удлинения СПУ по абсолютной величине оказывается меньше величины предшествующей ему усадки, в связи с чем размеры образца в результате отжига оказываются меньше исходных (кривая 3). Наконец, при больших степенях удлинения, примерно с 200% , образцы ПЭТФ не обнаруживают СПУ (кривая 4). Такие образцы ведут себя в условиях отжига аналогично образцам ПЭТФ, растянутым на воздухе с образованием шейки, т. е. после некоторой усадки прекращают изменять свои размеры [4]. Эти результаты удобнее анализировать в виде зависимости абсолютной величины СПУ от степени растяжения ПЭТФ в *n*-пропаноле. За величину СПУ примем абсолютное значение изменения линейных размеров образца между минимальным и максимальным значениями деформации в процессе отжига. В этом случае даже для кривых типа 3 на рис. 3 СПУ будет отлично от нуля, хотя в результате отжига конечные размеры образца оказываются меньше исходных. Как видно на рис. 4, зависимость СПУ от степени растяжения ПЭТФ в *n*-пропаноле имеет сложный экстремальный характер. Отметим, что явление СПУ имеет место только в интервале деформаций 0 – 200% , т. е. только там, где наблюдаются большие обратимые деформации в процессе ухода адсорбционно-активной среды (рис. 2).

Возникает вопрос о природе наблюдаемых явлений, поскольку описанные выше механические и термомеханические свойства ПЭТФ резко отличаются от свойств аморфных стеклообразных полимеров, деформированных на воздухе. Для выяснения причин необычного механического поведения ПЭТФ, деформированного в адсорбционно-активных средах, было проведено электронно-микроскопическое исследование морфологии образ-

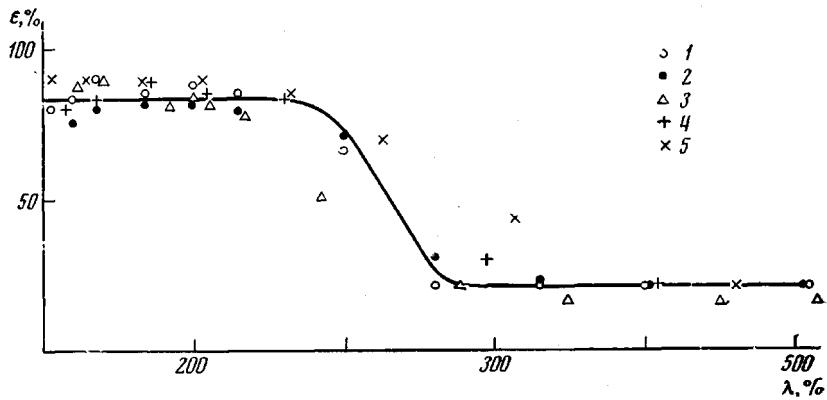


Рис. 2. Зависимость величины обратимой деформации ϵ образцов ПЭТФ, высушившихся после растяжения в *n*-пропаноле (1), CCl_4 (2), иодистом бутиле (3), триэтиламине (4) и циклогексаноле (5) от степени деформации λ .

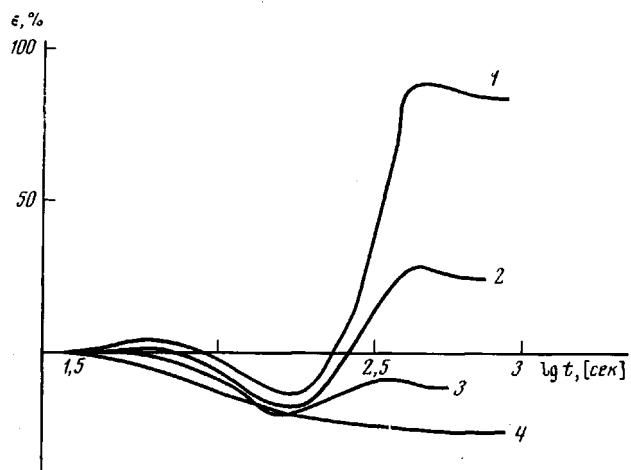


Рис. 3. Зависимость от времени относительного изменения линейных размеров образцов ПЭТФ, растянутых в среде *n*-пропанола на 25 (1), 75 (2), 150 (3) и 300% (4) и высушившихся с зафиксированными размерами при 140° .

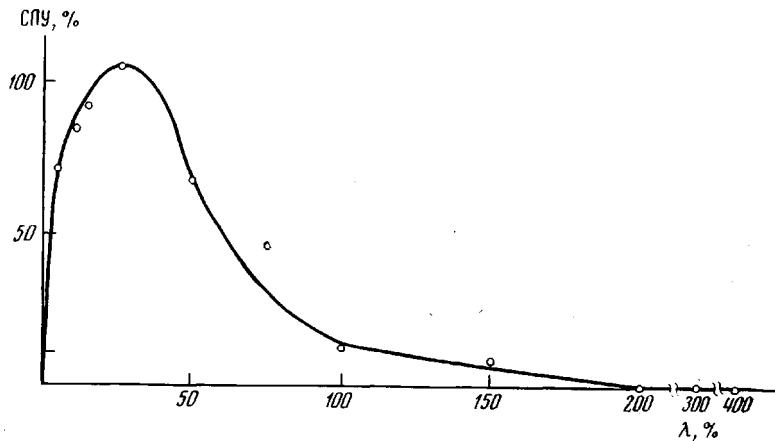


Рис. 4. Зависимость СПУ образцов ПЭТФ в результате отжига при 140° от степени растяжения

цов после их деформации. Данные электронной микроскопии (рис. 5) позволяют понять некоторые особенности процесса деформации ПЭТФ в адсорбционно-активной среде. Хорошо видно, что при растяжении в образцах возникают и растут микротрешины (рис. 5, а, б). В процессе деформации все большее количество полимера фибрillизуется и переходит в вещество микротрешины. Наконец, при высоких величинах деформации (рис. 5, в, г), когда большая часть полимера переходит в ориентированное состояние внутри фибрилл микротрешин, наблюдается резкое уменьшение поперечного сечения образца подобно тому, как это имеет место при растяжении на воздухе стеклообразного полимера с образованием шейки.

Полученные экспериментальные данные позволяют предложить следующую схему для иллюстрации процесса растяжения полимера в адсорбционно-активной среде (рис. 6). При невысоких степенях растяжения (рис. 6, а) в полимере возникают специфические микротрешины, края которых соединены тонкими фибрillами. Эти фибрillы разобщены в пространстве, благодаря чему система запасает избыток межфазных поверхностей раздела. Другими словами, в этом случае образуется высокодисперсная (коллоидная) система. Особенностью данной коллоидной системы является наличие в ней длинных и очень тонких тяжей полимера, соединяющих края микротрешин. Поперечные размеры таких тяжей составляют десятки — сотни ангстрем, что позволяет отнести их к коллоидным частицам, способным участвовать в броуновском движении. Однако концы этих тяжей закреплены в противоположных краях микротрешин, так что коллоидные частицы такого рода способны совершать броуновское движение только в направлении, перпендикулярном главной оси фибрillы, подобно тому, как движется струна с двумя закрепленными концами. Как и всякая коллоидная система, такая система термодинамически неустойчива, но может быть стабилизирована поверхностно-активной средой, понижающей поверхностную энергию полимера. Устранение поверхностно-активной среды приводит к коагуляции фибрillизованного материала микротрешин, что в свою очередь вызывает значительные обратимые деформации ниже T_c полимера, что соответствует области растяжений от 0 до 160% на рис. 2. Этот случай коагуляции подробно рассмотрен в [1].

По мере развития деформации растяжения происходит непрерывный переход исходного материала в ориентированное и высокодисперсное состояние внутри микротрешин. Естественно, что при этом увеличивается длина отдельных фибрill внутри микротрешин, что должно приводить к увеличению их податливости и подвижности. Ограничения подвижности фибрill внутри микротрешин, вносимые, неориентированной частью полимера между микротрешинами, заметно уменьшаются с увеличением величины деформации. Фибрillы полимера, получившие достаточную подвижность, под действием теплового движения могут контактировать друг с другом (рис. 6, б). Необходимо отметить, что возникающие при растяжении нормальные напряжения также будут способствовать сближению отдельных фибрill друг с другом. Под действием механического напряжения и в результате тепловых соударений, так же как это имеет место во многих других коллоидных системах [5], видимо, может происходить нарушение адсорбционного слоя на поверхности отдельных фибрill. Такие астабилизированные участки фибрill получают возможность сближаться на расстояние действия межмолекулярных сил и вследствие этого слипаться друг с другом. Другими словами, в этом случае становится возможной коагуляция материала микротрешины непосредственно в адсорбционно-активной среде. Такая частичная коагуляция приводит к уменьшению площади межфазных поверхностей раздела, что должно приводить к уменьшению величины обратимой деформации при удалении адсорбционно-активной среды, если следовать механизму явления, предложенному в работе [1]. Этому случаю соответствует переходная область деформации от 160 до 200% на рис. 2.

Естественно, что по мере развития деформации возможность такого рода коагуляции будет непрерывно облегчаться из-за увеличения размеров фибрилл, а также из-за уменьшения ограничений их подвижности, вносимого недеформированной частью полимера. Все это приводит к тому, что фибрillизованный высокодисперсный материал получает возможность при высоких степенях растяжения эффективно уменьшать свою свободную поверхность (рис. 6, в). Так как в условиях растяжения это возможно только при слипании отдельных фибрилл друг с другом боковыми поверхностями, то это приводит к наблюдаемому в экспериментах уменьшению сечения образцов, деформированных до высоких степеней растяжения.

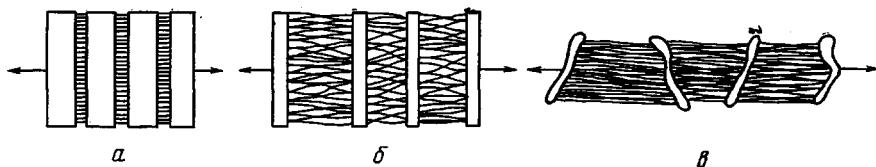


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая процесс растяжения стеклообразного полимера в адсорбционно-активной среде (пояснения в тексте)

(рис. 1). Согласно данным электронной микроскопии такой полимер состоит из плотно упакованных агрегатов фибрилл, ориентированных в направлении оси растяжения, что указывает на его сходство с аморфными и кристаллическими полимерами, деформированными на воздухе с образованием шейки [6].

Если следовать предложенному выше механизму деформации полимера, то легко можно объяснить термомеханическое поведение образцов ПЭТФ, деформированных в адсорбционно-активной среде. Для этого достаточно рассмотреть процессы, которые могут происходить при сушке образцов, растянутых до различных степеней удлинения. При малых степенях растяжения в поверхностно-активной среде, как было предположено выше, материал микротрещины не может достаточно полно коагулировать непосредственно в адсорбционно-активной среде, и система может сохранить высокий уровень свободных поверхностей раздела после сушки. Наличие избыточных поверхностей раздела вызывает значительные внутренние напряжения в полимере, приводящие в процессе отжига к СПУ [4]. При малых степенях растяжения количество фибрillизованного материала в образце невелико, так как мало число микротрещин, и, следовательно, невелики величины свободных поверхностей раздела и величины запасаемых напряжений, ответственных за СПУ. По мере развития деформации в адсорбционно-активной среде происходит рост микротрещин и увеличивается количество фибрillизованного высокодисперсного материала внутри них, что приводит к росту запасаемых при сушке напряжений и росту СПУ. Однако, как было отмечено выше, по мере развития деформации происходит непрерывный переход полимера в фибрillизованное состояние, что делает возможной коагуляцию полимера непосредственно в адсорбционно-активной среде и приводит к уменьшению запасаемых полимером межфазных поверхностей раздела. Необходимо отметить, что по мере перехода полимера в ориентированное состояние внутри микротрещин все меньше остается исходного неориентированного полимера, разделяющего микротрещины. Естественно, что при больших степенях удлинения столь тонкие «перегородки» (рис. 6, б, в) легко сминаются под действием напряжений, возникающих при сушке деформированного образца. Такого рода деформация неориентированной части полимерного образца естественно должна приводить к релаксации запасаемых напряжений и уменьшению величины СПУ. О величине напряжений, запасаемых системой в процессе коагуляции материала микротрещины при сушке, можно судить также из результатов прямых измерений (рис. 7).

Оказалось, что зависимость напряжений, возникающих в полимере при коагуляции фибрill микротрецин, так же как и величина СПУ (рис. 4), носит экстремальный характер в зависимости от степени растяжения ПЭТФ в *n*-пропаноле. Следовательно, при больших степенях деформации фибрillизованный материал микротрецин действительно коагулирует в основном непосредственно в среде *n*-пропанола в процессе растяжения. Естественно, что при этом мы не наблюдаем СПУ, так же как и больших обратимых деформаций, поскольку оба эти процесса обусловлены поверхностными явлениями и возможны только при наличии в системе избытка свободной поверхностной энергии. Как видно из сопоставления рис. 2 и 4,

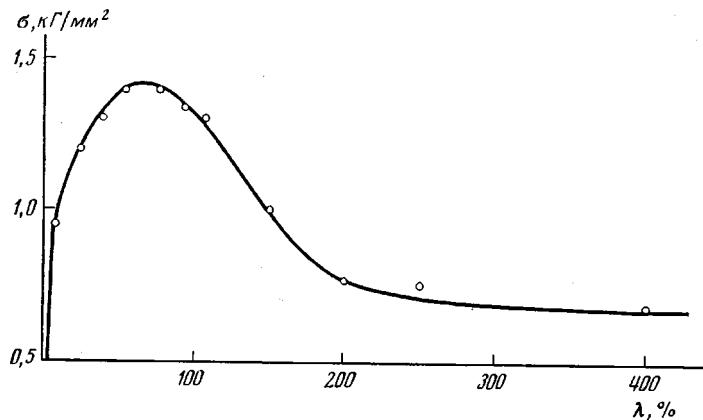


Рис. 7. Зависимость напряжений σ , возникающих при сушке образцов ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле до различных степеней удлинения λ

способность полимера к большим обратимым деформациям и СПУ исчезает в одном и том же интервале степеней растяжения, что подтверждает предложенный механизм механического поведения таких систем.

Таким образом, представленные экспериментальные данные позволяют заключить, что деформация ПЭТФ в адсорбционно-активных средах является сложным процессом, в результате которого полимер непрерывно изменяет свою структуру. Свойства получаемого материала зависят от степени деформации и во многом определяются поверхностными явлениями, обусловленными свойствами высокодисперсного материала микротрецин.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 1610, 1975.
2. А. Л. Волынский, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 2461, 1975.
3. R. P. Kambour, Macromolec. Rev., 7, 1, 1973.
4. А. Л. Волынский, Т. Е. Греховская, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 201, 1976.
5. С. С. Вуюцкий, Курс коллоидной химии, «Химия», 1964.
6. С. Я. Френкель, В кн. Ф. Х. Джейла «Полимерные монокристаллы», «Химия», 1968, стр. 505.