

УДК 541.64:539.3

**О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕД
НА ДЕФОРМАЦИЮ СТЕКЛООБРАЗНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

A. Г. Алексеров, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Исследованы процессы растяжения стеклообразного неориентированного ПЭТФ в восьми органических жидкостях, не вызывающих его набухания при комнатной температуре. Показано, что деформированные в жидкостях образцы ПЭТФ обнаруживают при комнатной температуре значительные обратимые деформации, величина которых зависит от природы использованной адсорбционно-активной среды. Полученные данные сопоставлены с результатами механических испытаний ПЭТФ в этих же средах и обнаружена обратная зависимость между пределом вынужденной эластичности и величиной обратимой деформации в этих же средах. Полагают, что обнаруженная корреляция связана с поверхностными явлениями, обусловленными свойствами высокодисперсного материала микротрешин, возникающих и растущих при растяжении стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах.

Жидкие среды могут решающим образом влиять на механические свойства твердых полимеров [1–3]. В большинстве работ это явление объясняют микрорастягиванием под действием растворителей (solvent crazing) [4–6]. Механизм возникновения и роста специфических микротрешин в твердых полимерах одни авторы [7, 8] связывают с локальной пластификацией полимера, другие, в первую очередь,— с изменением межфазной поверхностной энергии на границе полимер — среда [9–11]. Имеются попытки описывать микрорастягивание, объединяя оба факто-ра [5, 6, 12]. В то время как влияние пластификации на механические свойства стеклообразных полимеров в достаточной степени изучено [13], механизм адсорбционного действия жидких сред на полимеры во многом не ясен. Пониманию этого вопроса мешает отсутствие метода оценки адсорбционного взаимодействия твердый полимер — жидкость, в связи с чем в настоящее время невозможно предсказать эффективность действия той или иной адсорбционно-активной среды.

В данной работе на примере аморфного ПЭТФ сделана попытка осуществить оценку адсорбционного взаимодействия твердый полимер — жидккая среда с привлечением представлений о структуре микротрешин, возникающих и растущих при растяжении полимеров ниже их температуры стеклования T_c в жидкостях средах [2]. Результаты этой оценки сопоставлены с данными механических испытаний ПЭТФ в ряде адсорбционно-активных сред.

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 250 мкм. Образцы для механических испытаний готовили в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 5×15 мм. Для изучения обратимых деформаций образцы растягивали с помощью ручных подвижных зажимов: в различных жидкостях до определенных степеней деформации, после чего их освобождали и оставляли в тех же средах в течение 200 час. Затем измеряли размеры образцов и находили величину усадки. Кривые растяжения ПЭТФ в жидкостях средах получали по методике, описанной ранее [14]. Величину набухания ПЭТФ

в жидкких средах определяли высовым методом после выдерживания образца полимера в контакте с жидккой средой в течение 720 час. при комнатной температуре. Некоторые свойства отобранных для исследования жидкких сред представлены в таблице.

Весьма важным вопросом для исследования такого рода является выбор активных сред, поскольку их действие на полимеры может быть различным. Как было сказано выше, по физическому действию на твердые полимеры жидккие среды грубо можно разделить на две большие группы: 1) жидкости, проникающие в объем полимера и вызывающие его набухание и пластификацию (адсорбционное взаимодействие); 2) жидкости, взаимодействующие с поверхностным слоем полимера, не способные проникать в его объем, но понижающие поверхностную энергию полимера (адсорбционное взаимодействие).

Косвенные данные об адсорбционном взаимодействии полимера и жидккой среды могут быть получены из результатов измерения контактных

Свойства адсорбционно-активных сред

Среда	$\alpha, \%$ *	$\eta, c\mu a z y$ ** [15]	$\Delta\sigma(v) ***$, $\kappa G/m^2$
Триэтиламин	1,0	0,394 (15)	0,75
Гептан	1,1	0,44 (15)	0,50
CCl_4	2,3	0,965 (20)	0,80
Иодистый бутил	2,0	—	0,23
n -Пропанол	1,7	2,52 (15)	0,53
Формамид	0,5	3,76 (20)	0,80
Этиленгликоль	0	26,0 (15)	1,28
Олеиновая кислота	0,6	38,8 (20)	1,63

* Величины набухания ПЭТФ после нагревания в соответствующих жидкких средах при 60° в течение 30 час.

** В скобках указана температура (°C), при которой измерена вязкость.

*** Величина снижения предела вынужденной эластичности $\sigma_{v,c}$ ПЭТФ в процессе деформации его в соответствующих жидкких средах при изменении скорости растяжения от 1,6 до 0,13 mm/min .

углов смачивания [16]. В этом случае получаемый результат мог бы охарактеризовать межфазное поверхностное натяжение на границе полимер — среда. Однако для этого необходимо знать точное значение величины поверхностного натяжения на границе полимер — воздух. В настоящее время не существует прямых методов определения поверхностного натяжения твердых полимеров. В случае большинства поверхностно-активных жидкостей, которые, как правило, хорошо смачивают полимер [17], краевой угол смачивания близок к нулю и его экспериментальное определение крайне затруднено.

Оценка характера взаимодействия твердый полимер — жидккая среда сильно усложняется из-за способности полимеров к набуханию и, как следствие этого, к пластификации. Замедленность процессов диффузии в твердых полимерах часто не позволяет однозначно определить механизм действия жидккой среды. Например, при детальном исследовании оказалось, что спирты жирного ряда, не являющиеся растворителями для ПС и ПММА в общепринятом смысле, способны, тем не менее, вызывать значительное набухание этих полимеров и сильно снижать их T_c [8]. В ряде работ подчеркивается большое значение эффектов пластификации при растяжении стеклообразных полимеров в активных средах, вызывающих их микрорастяжение. В работах Камбура [18—20] была обнаружена четливая корреляция между снижением T_c полимера и величиной деформации, при которой начинается микрорастяжение; причем, оказалось несущественным, действует ли активная среда с поверхности образца или вводится заранее в полимер.

Для того чтобы охарактеризовать возможность растворения (или набухания) полимера в низкомолекулярной жидкости, обычно используют параметр растворимости δ . Однако этот параметр удовлетворительно предсказывает растворимость только в случае неполярных пар полимер – растворитель. В полярных жидкостях, а особенно в жидкостях, склонных к водородному связыванию, величина растворимости не коррелирует с величиной δ . Например, как следует из наших измерений, аморфный ПЭТФ, имеющий величину $\delta=10,7$ [1], совершенно не набухает при комнатной температуре в *n*-октаноле, имеющем очень близкую величину параметра растворимости ($\delta=10,3$ [21]). В то же время, бензиловый спирт ($\delta=12,1$ [21]) и бензонитрил ($\delta=8,4$ [22]), имеющие величину δ , заметно отличающуюся от ПЭТФ, вызывают значительное набухание полимера (11,7 и 23,5 вес.% соответственно), сопровождающееся его интенсивной кристаллизацией. Мало полезным для описания механического поведения стеклообразных полимеров в жидких средах оказывается и учет эмпирического параметра водородного связывания [21].

Существует, очевидно, и ряд жидкостей, не способных в заметной степени вызывать набухание данного полимера, и их действие на его механическое поведение будет, видимо, носить принципиально другой характер. Например, введение в ПММА всего 1,2% полиэтилсиликсановой жидкости ПЭС-5 приводит к микрофазовому разделению системы, в связи с чем дальнейшее введение ПЭС-5 в полимер перестает оказывать влияние на его T_c . Тем не менее, добавление ПЭС-5 продолжает сильнейшим образом влиять на механическое поведение полимера, что обусловлено его интенсивным микrorастягиванием. Очевидно, что в этом случае жидкая среда действует на полимер по адсорбционному механизму [23, 24].

Таким образом, в настоящее время не существует критерия, с помощью которого можно было бы однозначно оценить тип взаимодействия твердого полимера с низкомолекулярной жидкостью, и имеющиеся в литературе [21, 25] попытки классификации жидких сред по их действию на механические характеристики полимеров носят качественный описательный характер.

В данной работе жидкие среды были выбраны таким образом, чтобы влияние пластификации было минимальным. Максимальное проявление адсорбционных эффектов, а в частности, и адсорбционного понижения прочности (эффекта Ребиндера) следует ожидать именно в тех случаях, когда активная среда не способна растворяться и проникать в объем гравиращей с ней фазы, а взаимодействует с межфазным поверхностным слоем [16]. С этой целью образцы пленок ПЭТФ выдерживали в контакте с рядом из 35 органических жидкостей в течение 720 час. при комнатной температуре. После этого находили величину набухания весовым методом. Таким образом был отобран ряд жидкых сред (таблица), не вызывающих набухания ПЭТФ. Как было отмечено выше, величина набухания зависит также и от скорости диффузии жидкой среды в полимер, которая резко возрастает с увеличением температуры. Поэтому отобранные жидкие среды выдерживали в течение 30 час. в контакте с образцами ПЭТФ вблизи его T_c при 60°, после чего снова находили величину набухания. Оказалось (таблица) и в этом случае величина набухания остается весьма малой (~2%).

В отобранных таким образом жидких средах проводили деформацию ПЭТФ и изучали обратимые деформации по методике, описанной выше. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 1. Оказалось, что при выдерживании в жидких средах образцы ПЭТФ обнаруживают значительные обратимые деформации, не характерные для полимерных стекол, величина которых зависит от природы жидкости. Для использованных сред значение усадки меняется от 37% в случае гептана до 17% в случае иодистого бутила. Естественно предположить, что обнаруженное явление связано с различной способностью выбранных жидких сред спи-

жать поверхностную энергию ПЭТФ. В процессе деформации ПЭТФ в адсорбционно-активной среде в нем возникают и развиваются специфические микротрешины, заполненные ориентированным высокодисперсным материалом [2, 26]. Высокоразвитая поверхность этого материала стабилизирована адсорбционным слоем жидкости, в среде которой проводили деформацию. Естественно, что в зависимости от природы использованной жидкости величина ее адсорбции на границе раздела фаз, а следовательно, и величина снижения поверхностной энергии будут неодинаковы. После снятия с образца напряжения начнется процесс уменьшения площади

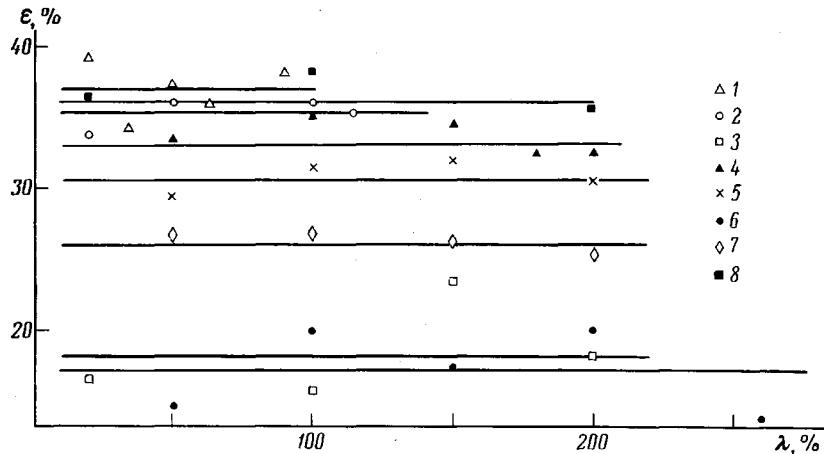


Рис. 1. Зависимость величины обратимой деформации ε от степени растяжения λ ПЭТФ в гентане (1), формамиде (2), олеиновой кислоте (3), этиленгликоле (4), пропиловом спирте (5), иодистом бутиле (6), CCl_4 (7) и триэтиламине (8)

высокоразвитой межфазной поверхности, который будет зависеть от величины снижения межфазной поверхностной энергии полимера. Макроскопически такого рода частичная коагуляция высокодисперсного полимерного материала проявляется в наблюдаемой усадке образцов ПЭТФ в жидких средах. На рис. 1 хорошо видно, что в исследованном интервале величина усадки не зависит от степени растяжения полимера.

В то же время очевидно, что общая площадь высокоразвитой поверхности ПЭТФ непрерывно растет по мере его растяжения в адсорбционно-активной среде [27]. Следовательно, процесс уменьшения площади высокоразвитой поверхности в каждой из выбранных сред продолжается до определенного уровня удельной величины площади межфазных поверхностей раздела. Величина межфазной поверхностной энергии полимера определяет стабильную в этих условиях удельную (на единицу объема микротрешины) площадь межфазной поверхности. Таким образом, взаимодействие высокодисперсного материала микротрешины с жидкостью адсорбционно-активной средой в существенной степени определяет механическое поведение полимера в целом. Абсолютная величина обнаруженной усадки тесным образом связана с межфазной поверхностной энергией полимера и может служить критерием ее оценки. Чем в большей степени жидкость снижает поверхностную энергию полимера, тем, следовательно, стабильней высокодисперсный материал микротрешины и тем меньше величина наблюданной усадки, и наоборот.

Если верен выбранный критерий оценки межфазной поверхностной энергии полимера, то он должен коррелировать с деформационно-прочностными свойствами ПЭТФ, поскольку, как было отмечено выше, деформация полимера в этих условиях связана в первую очередь с поверхностными адсорбционными эффектами, облегчающими развитие специфических ми-

ротреции заполненных высокодисперсным материалом. На рис. 2 представлены результаты такого сопоставления в виде зависимости относительного снижения предела вынужденной эластичности в среде σ_c по сравнению с пределом вынужденной эластичности $\sigma_{v,z}$, получаемой при растяжении на воздухе от величины наблюдаемой в этих средах усадки. Хорошо видно, что за исключением двух сред (этиленгликоля и олеиновой кислоты) все точки удовлетворительно ложатся на прямую, и величина усадки оказывается обратно пропорциональной относительному снижению предела вынужденной эластичности.

Очевидно, что обнаруженная в данной работе усадка имеет неэнтропийную природу и, следовательно, не связана с пластификацией полимера, так как наибольшая усадка наблюдается именно для той среды (гептан), в которой меньше всего снижается предел вынужденной эластичности, в то время как эффективность пластификации оценивают по величине снижения $\sigma_{v,z}$. Величина $\sigma_{v,z}$ теснейшим образом связана с процессами микрорастескивания и свойствами высокодисперсного материала микротреции. Работа, затрачиваемая на растяжение стеклообразного полимера в адсорбционно-активной среде, расходуется не только на ориентацию макромолекул внутри отдельных фибрилл микротреции, но также и на образование высокоразвитых межфазных поверхностей и их стабилизацию. С этой точки зрения, естественно, что мы наблюдаем обратную зависимость снижения $\sigma_{v,z}$ ПЭТФ от величины его усадки в адсорбционно-активной среде, т. е. от величины, характеризующей межфазное поверхностное натяжение.

Как было отмечено выше (рис. 2), две из исследованных сред выпадают из вышеприведенной схемы. Первое, что следует отметить, это высокая вязкость олеиновой кислоты и этиленгликоля по сравнению с остальными использованными средами (таблица). В работах Маршалла с сотр. [28–30] с помощью методов механики разрушения было показано, что скорость роста микротреции в стеклообразных полимерах определяется, в частности, особенностями протекания жидкости через пористую структуру микротреции к ее вершине. Поскольку, как мы полагаем [31], развитие деформации ПЭТФ в жидкой адсорбционно-активной среде обусловлено возникновением и ростом микротреции, скорость проникновения жидкости к ее вершине может оказывать решающее влияние на механическое поведение полимера в целом. Другими словами, механические свойства полимера в этих условиях будут определяться соотношением скоростей деформации и вязкого течения жидкости к вершине растущей микротреции. Это соотношение легко регулировать, изменяя скорость растяжения полимера в среде. Из данных, представленных в таблице, следует, что при изменении скорости растяжения от 1,6 до 0,13 мм/мин эффективность действия высоковязких жидких сред оказывается значительно сильнее, чем для сред, имеющих малую вязкость, что подтверждает кинетическую природу наблюдавшегося явления. Очевидно, что при достаточно малых скоростях рас-

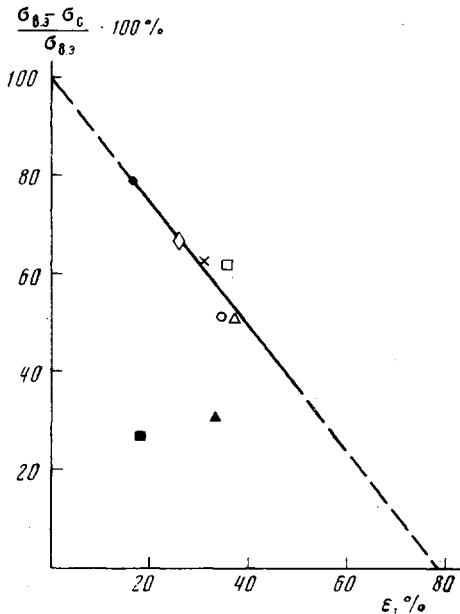


Рис. 2. Зависимость относительного снижения предела вынужденной эластичности ПЭТФ от величины его усадки в тех же средах (обозначения см. рис. 1)

тажения, когда скорость проникновения среды не будет лимитировать скорость роста микротрешины, действие олеиновой кислоты и этиленгликоля не будет выпадать из общей закономерности, представленной на рис. 2.

Рассмотрим еще некоторые особенности зависимости, представленной на этом рисунке. При ее экстраполяции на нулевое значение усадки получаем величину относительного снижения $\sigma_{\text{в.э.}} = 100\%$. Это означает, что если бы нашлась жидкость, способная столь сильно понизить $\sigma_{\text{в.э.}}$, то в среде этой жидкости структура микротрешины оказалась бы столь устойчивой, что не происходило бы уменьшения площади межфазной поверхности и величина усадки равнялась нулю. Экстраполяция этой зависимости на нулевое значение снижения $\sigma_{\text{в.э.}}$ дает величину усадки, близкую к 100%. Другими словами, если бы при растяжении на воздухе (или в среде, столь же мало снижающей поверхностное натяжение полимера) могла бы возникнуть высокодисперсная структура микротрешины, то после снятия нагрузки полимер уменьшал бы свою межфазную поверхность столь интенсивно, что усадка составила бы $\sim 100\%$, т. е. деформация стала бы практически обратимой. Фактически этот случай мы и наблюдаем в экспериментах, когда удаляем среду из объема микротрешины после растяжения [27]. Естественно, что в этом случае величина усадки не будет зависеть от природы используемой адсорбционно-активной среды, так как конечное состояние материала определяется только поверхностным натяжением на границе полимер — воздух. Как было показано ранее [31], величина усадки в таких условиях достигает 75—90%, что хорошо коррелирует с данными, представленными на рис. 2.

Представленные экспериментальные данные позволяют заключить, что обнаруженная в данной работе усадка стеклообразных полимеров в жидких средах позволяет охарактеризовать межфазную поверхностную энергию на границе полимер — среда. Величина этой усадки отчетливо коррелирует с величиной понижения предела вынужденной эластичности ПЭТФ при его деформации в адсорбционно-активных средах. Полученная корреляция позволяет полагать, что деформация стеклообразных полимеров в жидких адсорбционно-активных средах определяется процессами микрорастягивания и зависит от свойств высокодисперсного материала микротрешин.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Зуев, Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, «Химия», 1972.
2. R. P. Kambour, Macromolec. Rev., 7, 1, 1973.
3. А. Н. Тынный, Прочность и разрушение полимеров под действием жидких сред, «Наукова думка», 1975.
4. N. Brown, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2099, 1973.
5. N. Brown, S. Fisher, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 1315, 1975.
6. H. G. Olf, A. Peterline, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 2209, 1974.
7. B. Maxwell, L. F. Rahm, Industr. and Engng Chem., 41, 1988, 1949.
8. B. L. Earl, R. I. Loneragan, J. N. T. Johnes, M. Crook, Polymer Engng and Sci., 13, 390, 1973.
9. S. Fisher, N. Brown, J. Appl. Phys., 44, 4322, 1973.
10. Е. А. Синевич, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 212, 1383, 1973.
11. M. Parrish, N. Brown, J. Macromolec. Sci., B8, 655, 1973.
12. E. N. Andrews, L. Bewan, Polymer, 13, 337, 1973.
13. А. В. Ефимов, Диссертация, 1975.
14. А. Л. Волынский, В. Д. Смирнов, Р. Н. Сточес, В. И. Герасимов, А. Г. Александров, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 940, 1976.
15. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
16. С. С. Вояцкий, Курс коллоидной химии, «Химия», 1964.
17. I. Narisawa, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1789, 1972.
18. G. A. Bernier, R. P. Kambour, Macromolecules, 1, 393, 1968.
19. R. P. Kambour, E. E. Romagosa, C. L. Gruner, Macromolecules, 5, 335, 1972.

20. R. P. Kambour, G. A. Bernier, E. L. Romagosa, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1879, 1973.
 21. R. I. Vincent, S. Raha, Polymer, 13, 283, 1972.
 22. J. D. Crowley, G. S. Teoque, J. W. Lowe, Farbe und Lack, 1967, № 2, 120.
 23. А. Е. Скоробогатова, Диссертация, 1975.
 24. А. Л. Волынский, А. В. Ефимов, А. А. Рыжков, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 500, 1975.
 25. Н. В. Перцов, Н. И. Иванова, Физико-химич. механика материалов, 1974, № 3, 56.
 26. D. G. LeGrand, R. P. Kambour, W. R. Haaf, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1565, 1972.
 27. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 1610, 1975.
 28. G. P. Marshall, J. G. Williams, J. Appl. Polymer Sci., 17, 987, 1973.
 29. J. G. Williams, G. P. Marshall, I. Graham, E. L. Zichy, Pure and Appl. Chem., 39, 275, 1974.
 30. J. G. Williams, G. P. Marshall, Proc. Roy. Soc., A342, 55, 1975.
 31. А. Л. Волынский, А. Г. Александров, Т. Е. Гроховская, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, № 8, 1976.
-