

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АДСОРБЦИОННОГО ВЛИЯНИЯ ЖИДКИХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

*A. A. Рыжков, Е. А. Синевич, Н. Н. Валиотти,
Н. Ф. Бакеев*

Химически инактивные среды могут существенно изменять механические свойства полимеров, облегчая разрыв и перестройку межмолекулярных связей. Показано, что в некоторых случаях влияние жидких сред имеет адсорбционную природу и обусловлено изменением поверхностной энергии на границе полимер — среда, т. е. связано с эффектом Ребиндера [1]. Имеются данные о том, что на эффективность действия среды могут влиять изменения структуры материала (например, его кристаллизация), а также толщина испытуемых образцов. Представлялось интересным выяснить, оказывается ли изменение кристалличности полимера и толщины образцов на механизме действия сред, не вызывающих сильного набухания полимера. С этой целью была проведена проверка выполнимости адсорбционных закономерностей (правила Дюкло — Траубе) при растяжении образцов кристаллических и аморфных полимеров различной толщины в водных растворах нормальных жирных спиртов.

Исследовали аморфный (атактический) ПС ($M = 2 \cdot 10^5$), а также аморфный и кристаллический ПЭТФ ($[\eta] = 0,29 \text{ дL/g}$ в трикрезоле при 25° ; $0,12\% \text{ TiO}_2$). Использовали неориентированные аморфные пленки ПЭТФ промышленного изготовления. Пленки ПС готовили как из 1%-ного раствора в хлористом метилене, так и из расплава: материал нагревали до 150° , выдерживали при этой температуре под давлением 30 мин. и затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью $2,2 \text{ град/мин}$. Эксперименты показали, что способ приготовления (из раствора или расплава) почти не влияет на механические свойства пленок ПС. Для получения кристаллического ПЭТФ аморфные пленки толщиной $0,1 \text{ мм}$ отжигали 1 час при 195° в атмосфере азота. Механические испытания образцов (двусторонних лопаток с размерами рабочей части $10 \times 3 \text{ мм}$ для ПС и $15 \times 3 \text{ мм}$ — для ПЭТФ) проводили на динамометре «Инстрон» с постоянной скоростью растяжения 5 мм/мин . Методика испытания образцов в жидкостях описана в работе [1]. За меру эффективности действия сред на полимеры было принято отношение предела вынужденной эластичности при растяжении в среде к пределу вынужденной эластичности при растяжении на воздухе σ_c/σ_0 .

Ранее было установлено [2], что при растяжении пленок ПС толщиной $30\text{--}90 \text{ мкм}$ в водных растворах нормальных жирных спиртов различных концентраций при переходе от метанола к бутанолу σ_c снижается одинаково, если концентрация последующего гомолога примерно в 3 раза меньше, чем предыдущего. Было показано, что в этом случае выполняется адсорбционное правило Дюкло — Траубе, а действие водных растворов спиртов на ПС обусловлено изменением поверхностной энергии на границе полимер — среда [1, 2]. Таким образом, выполнимость правила Дюкло — Траубе можно использовать как критерий при установлении механизма действия жидких сред на полимеры. Нами было показано, что при растяжении ПЭТФ в водных растворах жирных спиртов σ_c изменяется в соответствии с правилом Дюкло — Траубе (рис. 1). Можно поэтому считать, что действие водно-спиртовых растворов на ПЭТФ связано с эффектом Ребиндера и имеет адсорбционную природу.

Увеличение толщины образцов ПС и ПЭТФ до $0,8 \text{ мм}$ не изменяет механизма действия водных растворов спиртов: правило Дюкло — Траубе выполняется для образцов всех исследованных нами толщин (рис. 1). Однако с ростом толщины материала эффективность действия сред уменьшается. По-видимому, влияние среды оказывается не во всем объеме образца, а лишь на областях полимера с повышенной дефектностью структуры. Такое действие среды может быть связано с особыми свойствами

наружного слоя полимера, обусловленными технологией изготовления пленок [3]. Возможно, однако, что существенную роль при этом играют кинетические факторы, лимитирующие поступление жидкости в материал и, следовательно, развитие микротрещин, образующихся в образце к тому моменту, когда достигается предел вынужденной эластичности. В пользу этого предположения говорит зависимость эффективности действия сред от скорости растяжения: при уменьшении скорости деформирования эф-

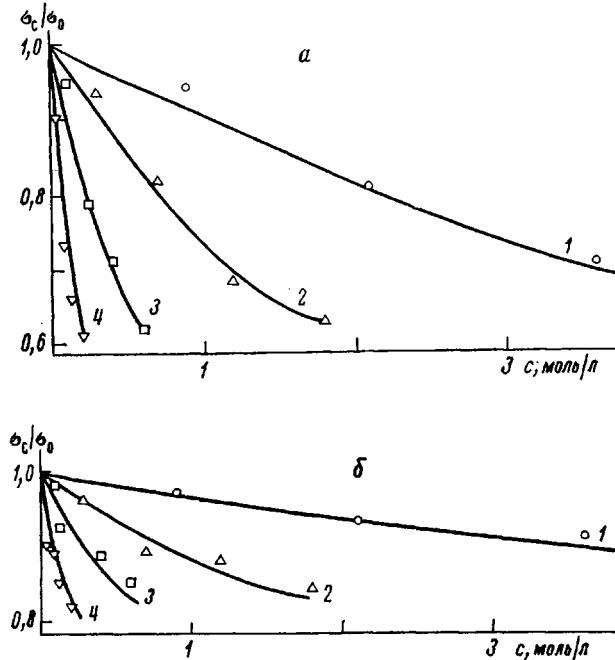


Рис. 1. Зависимость эффективности действия водно-спиртовых растворов на механические свойства аморфного ПЭТФ толщиной 0,1 (а) и 0,8 мм (б) от концентрации спирта

1 — этилового, 2 — *n*-пропилового, 3 — *n*-бутилового,
4 — *n*-амилового

фективность растет. С увеличением общей толщины материала влияние слоя, ослабленного микротрещинами, на механические свойства образца оказывается в меньшей степени, и эффективность действия среды падает.

Установлено, что предварительная кристаллизация ПЭТФ также не приводит к изменению природы действия сред: правило Дюкло — Траубе при растяжении кристаллического ПЭТФ в водно-спиртовых растворах продолжает выполняться. Следует отметить, что при малой концентрации спиртовых растворов эффективность их действия на кристаллический ПЭТФ выше, чем на аморфный, тогда как при больших концентрациях спиртов кристаллический ПЭТФ менее подвержен их действию (рис. 2). По-видимому, при малых концентрациях растворов молекулы среды адсорбируются лишь на самых доступных поверхностях раздела в полимере, т. е. в участках с наименьшей плотностью материала. Можно предположить, что повышенная эффективность действия разбавленных растворов спиртов на кристаллический ПЭТФ по сравнению с аморфным связана с возникновением при кристаллизации дополнительного числа таких доступных поверхностей раздела (к дефектам структуры такого рода можно отнести резко выраженные границы между надмолекулярными образованиями, микропоры и т. п.). В этом случае растворы спиртов малых концентраций будут облегчать деформирование кристаллического ПЭТФ

в большей степени, чем аморфного. Однако повышение концентрации растворов позволяет молекулам среды адсорбироваться и на более «плотных» поверхностях раздела в аморфных областях полимера, куда среда ранее не могла проникнуть. Число таких дефектных участков в кристаллическом ПЭТФ меньше, чем в аморфном, так как на долю аморфной фазы приходится лишь часть объема закристаллизованного материала. Поэтому

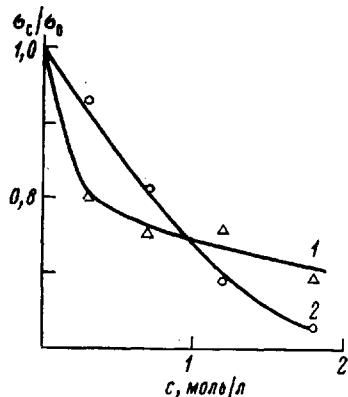


Рис. 2. Зависимость эффективности действия водных растворов *n*-пропилового спирта на механические свойства кристаллического (1) и аморфного (2) ПЭТФ от концентрации спирта

повышение концентрации среды приводит к тому, что на механические свойства аморфных образцов ПЭТФ среда действует более эффективно.

Таким образом, показано, что варьирование кристалличности материала и толщины испытуемых образцов может приводить к изменению эффективности действия адсорбционно-активных сред. При этом сама природа влияния таких сред на механические свойства материала, связанная со строением полимерной цепи и свойствами среды, остается неизменной.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Синевич, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 212, 1383, 1973.
2. Е. А. Синевич, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, Тезисы докладов совещания «Механические свойства конструкционных полимерных материалов при эксплуатации в различных средах», Львов, 1972, стр. 15.
3. П. В. Козлов, Г. И. Брагинский, Химия и технология полимерных пленок, «Искусство», 1965.