

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1977

УДК 541.64 : 539.238

ВЛИЯНИЕ ВОДНЫХ СРЕД НА СВОЙСТВА ЛАВСАНОВЫХ ПЛЕНОК

Кочервинский В. В., Ромадин В. Ф., Зеленев Ю. В.

Исследовали изменение физических свойств промышленных лавсановых пленок под действием среды на основе воды. Обнаружено, что предел прочности при разрыве и модуль упругости, определяемые из диаграмм растяжения, проходят через минимум в зависимости от времени действия среды. Экстремальный ход при тех же временах обнаруживают и релаксационные характеристики. Данные по светорассеянию указывают, что, по-видимому, это обусловлено миграцией воды в объем пленки. Анализ данных ИК-спектроскопии показывает, что отмеченные аномалии определяются кинетикой конформационных переходов, происходящих в пленке под действием молекул среды. Снижению механических и релаксационных характеристик отвечает увеличение доли *гси*-изомеров, а увеличению — *транс*-формы.

Пленочные полимерные материалы находят широкое применение в науке и технике. В настоящей работе исследовано влияние водных сред с добавками неорганических солей ($\text{CaCl}_2 - 10\%$, $\text{NaCl} - 5\%$) на свойства промышленных полизилентерефталатных пленок толщиной 50 $\mu\text{м}$. Влияние воды на ряд свойств пленочных материалов (в том числе и лавсана) изучали ранее [1–3]. Был получен достаточно необычный экстремальный ход изменения механических характеристик от времени выдержки в среде. В данной работе сделан акцент на выяснение тонких деталей изменений молекулярных параметров полимера при действии на него водных сред. Для этой цели использовали более широкий ряд физических методов исследования, который позволял дать более однозначные выводы. К их числу относились методы диэлектрической релаксации, радиотермолюминесценции, рентгеновской дифракции, светорассеяния, ИК-спектроскопии, акустический, испытания на разрыв.

На рис. 1 приведены кривые растяжения для исходной и обработанной в среде пленок лавсана. Видно, что они обнаруживают поведение, характерное для кристаллизующихся полимеров [4]. Как видно из рис. 2*, 3, пленки являются текстурированными. Учитывая наши данные и данные [5] по зависимости механических характеристик от угла между направлениями вытяжки и направлением приложения нагрузки при испытаниях, этот угол был постоянным. На рис. 4 представлена зависимость предела прочности σ и модуля упругости E пленок в зависимости от времени выдержки в среде. Видно, что приведенные параметры в полулога-

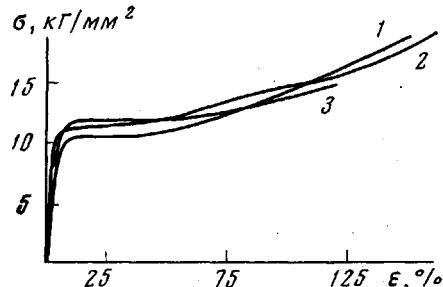


Рис. 1. Кривые растяжения исходной (1) и состаренных в течение 0,5 года в среде (2) и 300 суток в комнатных условиях лавсановых пленок (3)

* Рис. 2, см. вклейку к стр. 2552.

рифмических координатах меняются экстремально (более явно E и менее явно σ). Такая немонотонность изменения свойств была отмечена ранее [1–3]. Однако в отличие от представленных данных в первый период наблюдалось повышение прочности на разрыв. Причин для такого расхождения может быть несколько, и они будут рассмотрены ниже. Задача дальнейшей работы заключалась в нахождении дополнительных подтверждений результатов, следующих из рис. 4.

На рис. 5 представлены некоторые данные по кривым радиотермолюминесценции и диэлектрической релаксации. Видно, что высвечивание в лавсане характеризуется максимумом в области $\sim -130^\circ$. Выдержка в течение 20 суток в среде заметно повышает величину этого максимума. Увеличение длительности выдержки в 10 раз (кривая 6) практически не меняет вида кривой. Таким образом, даже процессы локальной подвижности,

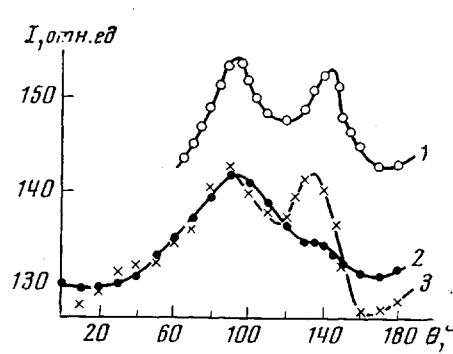


Рис. 3. Кривые микрофотометрирования исходной пленки (1) и обработанных средой в течение 5 (2) и 10 суток (3)

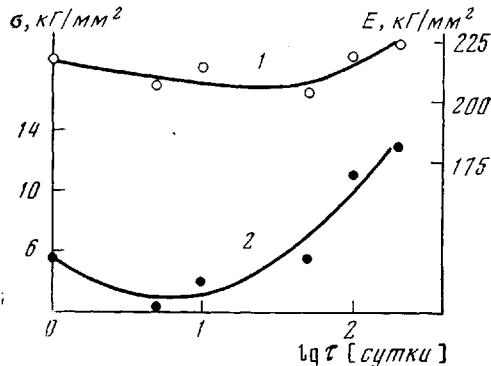


Рис. 4. Зависимость модуля упругости (1) и предела прочности при разрыве (2) от времени выдержки в водной среде

ответственные за высвечивание при столь низких температурах, показывают, что в пленке лавсана под действием рассматриваемой среды проходят определенные изменения, причем наиболее интенсивно в первые 20 суток. Более детальные данные получены из диэлектрических измерений (рис. 5, а) в области сегментальной подвижности полимера. Видно, что для исходной пленки наблюдается один процесс движения. Однако при временах выдержки 5 и 10 суток на частоте 30 Гц кривые $\text{tg } \delta(T)$ обнаруживают появление еще одного (низкотемпературного) максимума*. Его характеристики указывают на достаточно высокую степень кооперативности ответственного за него движения. Не вдаваясь пока детально в природу отмеченного явления, можно только констатировать, что в первые 10 суток действия среды в пленке проходят определенные изменения, вызывающие возникновение подвижности новых кинетических единиц. О том, что отмечаемые изменения затрагивают и кристаллическую структуру полимера, можно судить из данных рис. 3. Здесь представлены кривые микрофотометрирования фоторентгенограмм исходной (рис. 2) и выдержаных в среде разное время пленок лавсана. Видно, что после 5 суток воздействия среды на полимер характер распределения интенсивности на дугах существенно изменяется, причем есть основания связывать это с изменением характера ориентации цепей в кристаллической фазе полимера.

Наши данные по светорассеянию (рис. 6) показывают, что такое действие среды обусловлено диффузией молекул воды в объем пленок. Действительно, величина интенсивности прошедшего через пленку света уменьшается с увеличением времени выдержки до 20 суток примерно на

* Появление в ПЭТФ двух процессов движения примерно в этой же области температур наблюдали и ранее [6].

К статье Папкова В. С. и др., к стр. 2552

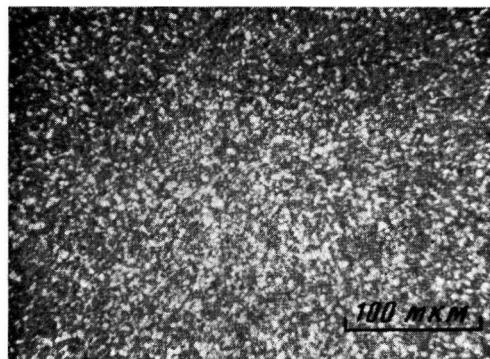


Рис. 3. Микрофотография ТЦСО на конечном этапе полимеризации

К статье Кочервинского В. В. и др., к стр. 2593

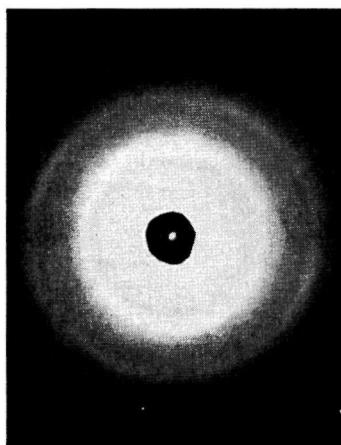


Рис. 2. Фоторентгенограмма исходной пленки ПЭТФ

20 %. В нашем случае это можно отнести к увеличению интенсивности рассеяния. При диффузии в пленку молекул среды, сильно отличающихся (как в нашем случае) от диэлектрической проницаемости матрицы-полимера, будет возникать добавочное светорассеяние [7], пропорциональное концентрации продиффундировавших молекул среды. Поэтому изменение регистрируемого нами сигнала характеризует кинетику сорбции воды пленкой *. Видно, что этот процесс заканчивается примерно за 20 суток. Из диэлектрических (рис. 5, а) данных мы оценили величину полного поглощения ($\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$) в исследуемой температурной области, приняв за нее площадь под кривой $\operatorname{tg} \delta(T)$. Видно (рис. 6), что кривая проходит через

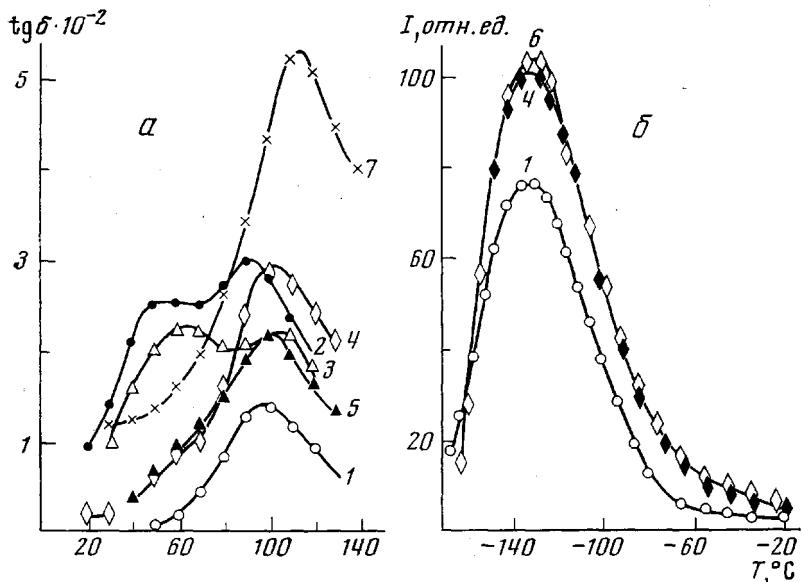


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (а) и криевых высвечивания радиотермolumинесценции (б) при частоте 30 гц от температуры для исходного образца (1) и образцов, выдержаных в среде в течение 5 (2), 10 (3), 20 (4), 100 (5), 200 суток (6) и в комнатных условиях в течение 300 суток (7)

максимум, приходящийся на время 10–20 суток. Одновременно температура максимума высокотемпературного процесса, служащая мерой его времени релаксации, имеет обратный ход (кривая 2). Таким образом, из представленных данных следует, что выдержка пленки от 5 до 20 суток в среде приводит, во-первых, к возрастанию полной величины поглощения ($\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$) и, во-вторых, к уменьшению времени релаксации для сегментального процесса вплоть до появления еще одного процесса. Корреляция с данными механических характеристик (рис. 4) заставляет считать последние взаимообусловленными происходящими процессами.

Данные ИК-спектроскопии позволяют дать некоторое молекулярное толкование происходящих явлений. Анализ многочисленных литературных данных [9–17] приводит к выводу о сильно развитой поворотной изомерии и о существовании структурно-чувствительных полос **. Послед-

* Сравнение кинетики сорбции сходным методом с данными традиционных методов [8] показывает, что применяемый нами метод может использоваться для исследования процессов сорбции в полимеры.

** Показано также, что ряд полос является дихроичным. Несмотря на то, что спектры снимались с помощью неполяризованного излучения, образцы всегда вырезали с соблюдением постоянного угла между осью ориентации и щелью спектрометра, так как в спектрометре UR-10 излучение в области 900–1000 см⁻¹ является частично поляризованным.

ние, как правило, связаны с нормальными колебаниями, включающими эфирные и этиленовые группы. Были выбраны две пары полос. Полосы 850 и 900 см^{-1} характеризуют маятниковые колебания метиленовых групп этиленгликолового фрагмента в транс- и гош-конформациях соответственно. Другая пара полос 975 и 1045 см^{-1} характеризует валентные колебания эфирной связи, находящейся также в транс- и гош-формах соответственно. В связи с этим соотношение интенсивностей в этих двух парах полос может служить индикатором смещения конформационного равновесия в сторону транс- или гош-изомеров при внешних воздействиях на полимер.

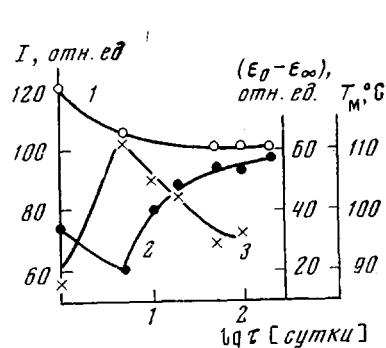


Рис. 6. Зависимость интенсивности рассеянного света I (1), температуры максимума ($f = 30$ град) высокотемпературного поглощения T_m (2), полного диэлектрического поглощения ($\epsilon_0 - \epsilon_\infty$) (3) от времени выдержки в среде

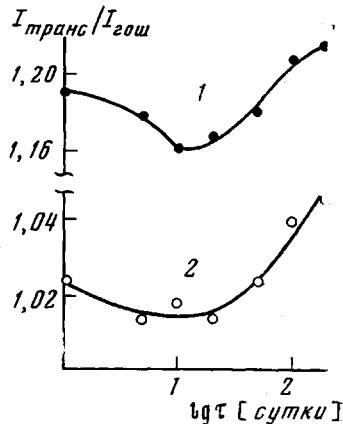


Рис. 7. Кинетика конформационного равновесия (в транс- и гош-форме) для метиленовых (1) и эфирных групп (2) при выдержке пленок в среде

На рис. 7 представлены кривые, отражающие изменения такого равновесия при разных временах выдержки пленок в испытуемой среде. Видно, что для обеих пар полос зависимости проходят через минимум, приходящийся на время 10–20 суток. Это означает, что в первый момент времени идет образование гош-изомеров, а далее равновесие смещается в сторону образования транс-формы.

Зависимости степени кристалличности X , относительного удлинения при разрыве ϵ и скорости звука C от времени выдержки t в среде приведены ниже.

t , сутки	0	5	10	20	50	100	200	300	(старение в комнатных условиях)
X , %	87	—	—	85	83	—	—	—	
ϵ , %	150	—	—	167	152	170	—	120	
C , м/сек	2010	1800	1780	2000	2180	2190	—	—	

Из дифрактограмм, снятых с учетом текстуры пленок, рассчитывали значение степени кристалличности по Германсу и Вейдингеру [18]*. Эти данные вместе с разрывными удлинениями указывают на некоторое уменьшение степени кристалличности с ростом времени выдержки в среде.

* Расчет степени кристалличности проводили только при одном (и постоянном) угле между осью ориентации и нормалью к плоскости, в которой сканировался рентгеновский пучок. Так как степени ориентации кристаллических и аморфных участков могут сильно отличаться, то полученные значения степени кристалличности не должны претендовать на абсолютность цифр. В то же время тенденцию к изменению этого эффективного параметра мы можем проследить.

Принимая устойчивой для кристалла *транс*-конформацию и рассматривая данные ИК-спектроскопии, можно заключить, что изменение конформационного равновесия затрагивает главным образом аморфные области полимера.

Таким образом, рассмотрение характера изменения целого ряда независимых физических параметров обнаруживает для них сходство, которое нельзя признать случайным. Основываясь на полученных данных, можно высказать некоторые соображения о происходящих в пленках изменениях.

Можно предполагать, что процессы сорбции происходят наиболее интенсивно в первые 10–20 суток выдержки в среде. Наиболее естественно предположить, что они осуществляются по дефектным областям и в первую очередь по микротрецинам, наличие которых в ориентированном стеклообразном полимере весьма вероятно. Если вблизи сорбированной молекулы окажутся группы полимера, способные к поворотной изомеризации, то за счет конечного вандерваальсового радиуса продиффундировавших молекул они могут переходить в менее выгодную *гош*-конформацию, что прямо следует из данных ИК-спектроскопии (рис. 7) и косвенно из диэлектрических измерений. Действительно, *гош*-конформация обладает большей величиной эффективного дипольного момента и меньшим потенциальным барьером для вращательного движения *. Поэтому, повышение значений ($\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$) и снижение температуры максимума (рис. 6) в первые 5–10 суток выдержки в среде также указывают на увеличение в полимере доли *гош*-изомеров. Снижение модуля упругости ** и предела прочности при этом является, по-видимому, следствием происходящих процессов. Действительно, микроструктура именно аморфных областей, которые в первую очередь принимают на себя внешнюю нагрузку, и определяет макроскопические характеристики полимера.

Если считать, что на 20-е сутки выдержки сорбция становится равновесной, то дальше за счет существования локальной подвижности в полимере может происходить диффузионное рассасывание молекул среды из микротрецин по свободному объему аморфной фазы. Такая миграция сопровождается тем, что молекулы воды могут оказаться вблизи карбонильных групп, способных к образованию с ними водородной связи. Не исключено, что для этого более выгодной будет *транс*-конформация, которая будет стабилизироваться за счет образования водородной связи. Вследствие такого процесса мы можем наблюдать обратный переход групп цепи в *транс*-форму, который мы и отмечаем (рис. 7). По указанным выше причинам это сопровождается увеличением времени диэлектрической релаксации и уменьшением полного поглощения (рис. 6). Так как *транс*-изомер обладает более высокой энергией взаимодействия, то этот процесс ответственным образом оказывается и на повышении механических характеристик.

В начале работы было упомянуто, что полученные данные по изменению механических свойств от времени выдержки в среде отличны от полученных в [1], где в первый момент наблюдалось увеличение предела прочности на разрыв. Это может быть связано с разной термической предысторией образцов. Действительно, согласно данным [19, 20], кинетика сорбции воды лавсаном может существенно измениться в зависимости от степени кристалличности и от степени и характера ориентации ПЭТФ. Весь-

* Наблюдение в этот период двух разделляемых процессов релаксации (рис. 5), возможно, обязано двум кооперативным формам движения в аморфной фазе, где для одного (низкотемпературного) преобладает *гош*-форма, а для другого (высокотемпературного) – *транс*-изомер.

** Характер изменения скорости звука на частоте 200 кГц в обработанных пленках, как видно из данных, приведенных выше, подчиняется общей экстремальной зависимости и указывает, по-видимому, что в данном случае превалирующим для нее является динамический модуль упругости E ($C = \sqrt{E}/\rho$, где ρ – плотность полимера), который при отсутствии сильной дисперсии должен быть близок к рассчитываемому нами значению E из диаграмм растяжения.

ма вероятно, что по этой причине термообработка лавсановых пленок приводит к изменению соотношений процессов доориентации и разориентации [3], протекающих в лавсане под действием воды [1]. С другой стороны, отличался также и состав сред. В нашем случае в воде присутствовали еще неорганические соли. Их действие на свойства воды — предмет отдельного исследования, которое в настоящее время проводится. Однако следует заметить, что по предварительным данным вводимые добавки скаживаются только на скорости происходящих процессов без изменения качественного характера явлений.

В заключение нам хотелось несколько коснуться вопросов старения в исследуемой пленке. На основании всех приведенных данных видно, что процесс воздействия указанной среды даже при достаточно длительных временах не сопровождается сколько-нибудь заметными изменениями химической структуры полимера. В то же время, как следует из рис. 1 и данных, приведенных выше, пленки, находившиеся просто в комнатных условиях, после 300 суток характеризуются заметно более низкими значениями σ и ε . Одновременно, как следует из рис. 5, при этом резко возрастает величина $\operatorname{tg} \delta$ в максимуме с заметным смещением его к более высоким температурам. Анализ фоторентгенограмм показал, что преимущественное направление ориентации цепей становится менее выраженным. В то же время данные ИК-спектроскопии регистрируют при этом увеличение доли *гош*-конформации. По-видимому, под действием кислорода идут процессы химического изменения в полимере (например, деструкции), которое приводит к снижению эффектов ориентации за счет перехода доли *транс*-изомеров в *гош*-изомеры. Последние, как уже отмечалось, характеризуются, по-видимому, более высоким эффективным дипольным моментом и, следовательно, более высокими значениями $\operatorname{tg} \delta_m$. В связи с такими данными исследуемая среда является скорее защитной, нежели агрессивной.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
11 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Казакевич, П. В. Козлов, А. П. Писаренко, Физ.-химич. мех. материалов, 4, 247, 1968.
2. С. А. Казакевич, П. В. Козлов, А. П. Писаренко, Физ.-химич. мех. материалов, 4, 585, 1968.
3. С. А. Казакевич, П. В. Козлов, А. П. Писаренко, Физ.-химич. мех. материалов, 5, 75, 1969.
4. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
5. C. Bridle, A. Buckley, J. Scanlan, J. Mater. Sci., 3, 622, 1968.
6. Г. А. Лущейкин, Л. И. Войтешонок, Высокомолек. соед., A17, 429, 1975.
7. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, Гостехиздат, 1951.
8. Т. П. Комарова, М. А. Маркелов, С. А. Пенахов, Э. И. Семененко, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., A18, 264, 1976.
9. W. Daniels, R. Kitson, J. Polymer Sci., 33, 161, 1958.
10. A. Miyake, J. Polymer Sci., 38, 470, 1959.
11. C. L. Liang, S. Krimm, J. Molec. Spectr., 3, 554, 1959.
12. S. Krimm, Fortschr. Hochpol. Forsch., 2, 51, 1960.
13. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Успехи химии, 37, 504, 1968.
14. A. Cannigham, J. M. Ward, H. A. Willis, V. Lichy, Polymer, 25, 749, 1974.
15. Н. И. Афанасьев, М. Б. Внукудель, Г. Н. Жижин, Ж. прикл. спектроскопии, 22, 276, 1975.
16. Т. П. Плиев, Докл. АН СССР, 169, 626, 1966.
17. K. K. Mocherla, J. P. Bell, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1779, 1973.
18. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
19. Л. Г. Райз, Т. Г. Левина, Г. М. Озерова, И. В. Кочергин, М. С. Акугин, Сб. Диффузионные явления в полимерах, 1974.
20. S. W. Lasoski, W. H. Cobbs, J. Polymer Sci., 36, 21, 1959.