

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1977

УДК 541.64:539(2+3)

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ УСАДКА АМОРФНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ОРИЕНТИРОВАННЫХ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.

Обнаружено, что аморфные стеклообразные полимеры, ориентированные в адсорбционно-активных средах, практически полностью восстанавливают свои размеры при отжиге ниже T_c . На основании проведенного структурно-механического исследования полагают, что обнаруженная низкотемпературная усадка обусловлена поверхностными явлениями и связана со свойствами высокодисперсного материала микротреции, образующихся в процессе ориентации полимеров в адсорбционно-активных средах.

В ряде работ [1–3] было показано, что вытяжка стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах сопровождается образованием специфического структурного состояния полимера. В процессе деформации стеклообразного полимера в адсорбционно-активной среде происходит возникновение и развитие микротреции, обладающих специфической структурой. Края микротреции соединены тончайшими ($\sim 100 \text{ \AA}$) тяжами ориентированного полимера, которые разделены микропустотами [4]. Макроскопические физико-механические свойства полученного материала во многом определяются свойствами тяжей ориентированного полимера, разобщенных в структуре микротреции [2, 3, 5–7]. В результате холодной вытяжки стеклообразного полимера в адсорбционно-активной среде образуется материал, который представляет собой чередующиеся участки недеформированного исходного полимера с участками, имеющими структуру, описанную выше. В целом полимер приобретает определенную ориентацию благодаря тому, что внутри образовавшихся тяжей полимер ориентирован.

Одним из фундаментальных свойств ориентированных стеклообразных полимеров является их усадка в процессе отжига. В настоящее время это явление достаточно хорошо изучено и объяснено для стеклообразных полимеров, ориентированных на воздухе. Данная работа посвящена исследованию механического и термомеханического поведения стеклообразных полимеров, ориентированных в присутствии адсорбционно-активных сред.

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного поликарбоната (ПК) на основе бисфенола А толщиной 250 мкм и ПММА марки «Дакрил» толщиной 1 мм. Дилатометрические исследования проводили на линейном дилатометре УПК [8] при постоянной скорости нагрева 2 град/мин. Деформацию полимера находили как $\varepsilon = \Delta l' / \Delta l \cdot 100\%$ ($\Delta l'$ — изменение линейных размеров в процессе нагревания, Δl — изменение линейных размеров в процессе растяжения). Ориентированные образцы ПК получали при растяжении на воздухе со скоростью 10 мм/мин при комнатной температуре, а образцы ПММА при растяжении на воздухе со скоростью 0,5 мм/мин при 100°. Деформацию в среде проводили при комнатной температуре с помощью ручных подвижных зажимов. В качестве жидкой среды для обоих полимеров использовали *n*-пропанол, в котором полимеры не набухают при

комнатной температуре. Деформированные в *n*-пропаноле образцы ПК и ПММА высушивали с зафиксированными размерами на воздухе при комнатной температуре. Механические исследования проводили на динамометре типа Поляни со скоростью 1 *мм/мин* и на динамометре, позволяющем проводить механические испытания в среде жидкости [9], со скоростью 0,65 *мм/мин*. Рентгенограммы в малых углах были получены на установке с рентгеновским электрооптическим преобразователем (РЭОП) [10]. Картинны рассеяния рентгеновых лучей наблюдали визуально и регистрировали на фотоаппарате с экспозицией 10 сек. Расстояние образец – РЭОП равно 250 *мм*, излучение СuK_α. Микроскопические исследования были выполнены в поляризационном микроскопе МИН-8.

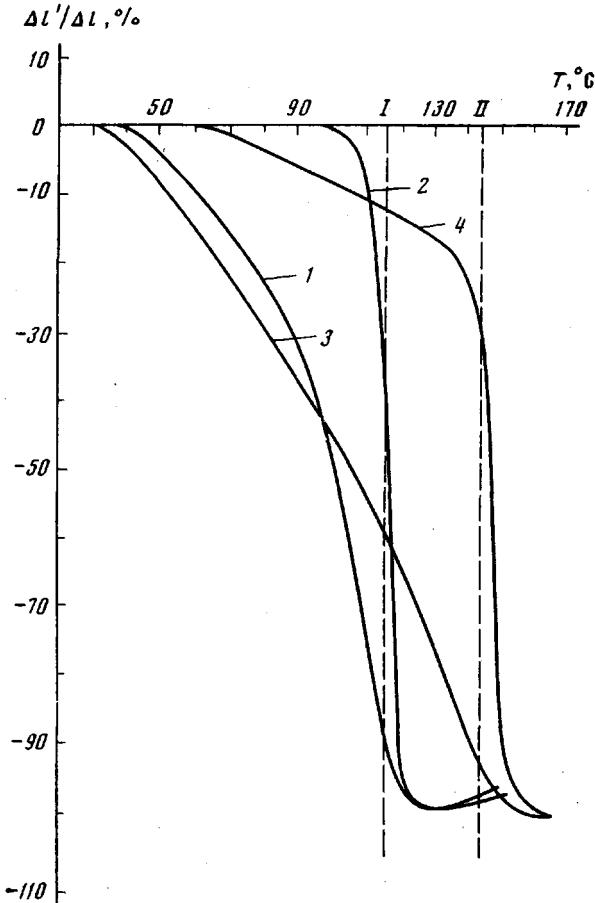


Рис. 1. Зависимость относительного изменения линейных размеров от температуры образцов ПММА (1, 2) и ПК (3, 4), растянутых в *n*-пропаноле и высущенных с зафиксированными размерами (1, 3), а также растянутых на воздухе (ПММА при 100°, ПК при комнатной температуре) (2, 4):
1 – T_c ПММА; II – T_c ПК

На рис. 1 представлены дилатометрические кривые, полученные при усадке образцов ПК и ПММА, предварительно ориентированных на воздухе (кривые 4 и 2) и в среде *n*-пропанола (кривые 3 и 1 соответственно). Хорошо видно, что полимеры, деформированные на воздухе, полностью восстанавливают свои размеры при температурах в области их температур стеклования, обозначенных пунктиром. В случае ПК наблюдается также некоторая величина усадки (~15%) ниже T_c . Низкотемпературный участок кривой усадки в случае ПММА не наблюдался, так как его ориентацию проводили при 100°. Полученные результаты хорошо коррелируют с известными литературными данными [11, 12]. В то же время полимеры, ориентированные в среде *n*-пропанола, обнаруживают

практически полную усадку ($\sim 90\%$) ниже соответствующих T_c полимеров (кривые 3 и 1).

В литературе имеются данные о значительных обратимых деформациях ориентированных полимеров в процессе их отжига ниже T_c . Так, например, в работах Каргина и Андриановой и др. [13, 14] описан случай больших (до 140%) низкотемпературных деформаций кристаллического изотактического ПП. Было показано, что ПП, вытянутый при низких температурах (-196 — -180°), способен полностью восстанавливать свои первоначальные размеры в процессе его нагревания до T_c (-20°). Одна-

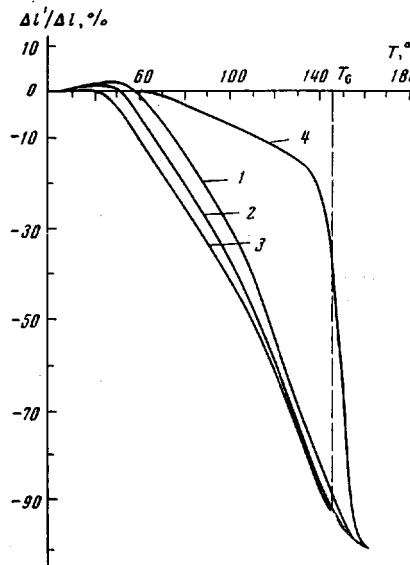


Рис. 2

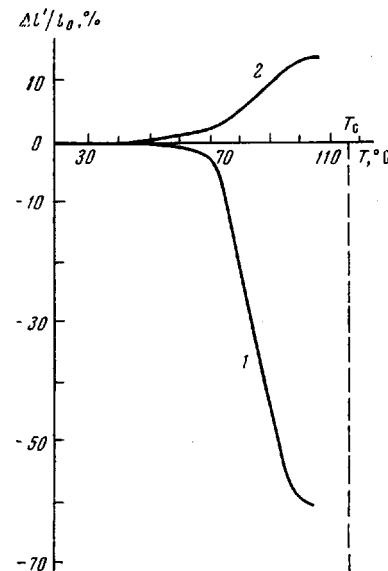


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительного изменения линейных размеров от температуры образцов ПК, растянутых в *n*-пропаноле на 10 (1), 20 (2), 50% (3) и высущенных с зафиксированными размерами; 4 — образец растянут на воздухе при комнатной температуре

Рис. 3. Зависимость изменения линейных размеров микротрещин (1) и неориентированных участков между ними в направлении оси вытяжки (2) от температуры для образцов ПММА, растянутых в *n*-пропаноле и высущенных с зафиксированными размерами

ко в вышеописанном случае большие деформации обнаруживал ПП, имеющий только строго определенные размеры сферолитов (80—150 мкм), в то время как атактический ПП показывал в этих условиях хрупкое разрушение. Деформация ПП при низких температурах не сопровождалась ориентацией макромолекул. Авторы цитированных работ пришли к выводу, что обнаруженное явление обусловлено особенностями кристаллической структуры ПП.

В работах Аржакова и др. [11, 15] была обнаружена усадка деформированного стеклообразного полимера (атактического ПММА) при его отжиге ниже T_c . Низкотемпературная (ниже T_c) составляющая усадки в основном проявлялась при деформации полимера до значений меньших, чем деформация, соответствующая пределу текучести полимера (для ПММА в условиях сжатия $\sim 15\%$). При больших величинах деформаций вклад низкотемпературной составляющей уменьшался. Другими словами, значительную усадку ниже T_c наблюдали только при малых значениях деформации, в то время как при больших деформациях основная усадка полимера происходила в области T_c .

Нами было изучено влияние степени растяжения ПК в жидкой среде на характер его последующей усадки в процессе отжига. Результаты этих

экспериментов представлены на рис. 2. Хорошо видно, что вклад низкотемпературной составляющей в усадку полимера практически не зависит от степени растяжения и составляет примерно 90%. Поскольку предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.в}}$ при растяжении ПК в n -пропаноле соответствует значению деформации 6–7%, то можно полагать, что обнаруженная усадка не связана прямо с различием в механизмах деформации полимера до и после $\sigma_{\text{в.в}}$. Следовательно, обнаруженное явление не может быть объяснено так же, как это сделано в [15]. Для выяснения природы обнаруженной нами низкотемпературной усадки аморфных стеклообразных

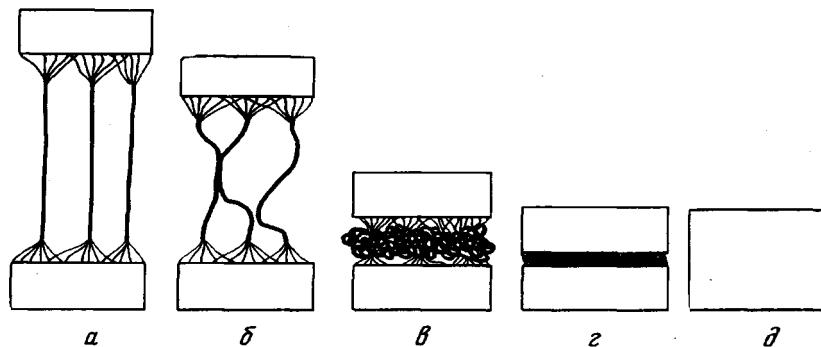


Рис. 4. Схематическое изображение изменения структуры микротреции при отжиге аморфных стеклообразных полимеров, ориентированных в адсорбционно-активной среде и высушенных с зафиксированными размерами. Пояснения в тексте

полимеров, деформированных в адсорбционно-активной среде и высушенных с зафиксированными размерами, были проведены структурные и механические исследования.

Как было отмечено выше, основной особенностью образцов ПК и ПММА, деформированных в среде n -пропанола, в отличие от образцов, деформированных на воздухе, являются образование и развитие в них большого числа микротреций [1, 4]. Можно полагать, что образование специфических микротреций приводит к различию в термомеханических свойствах полимеров. Поэтому с помощью оптической микроскопии были исследованы изменения линейных размеров микротреций в направлении оси вытяжки при нагревании полимера до его T_c . Результаты этих экспериментов на примере ПММА представлены на рис. 3. Из рисунка следует, что задолго до T_c ПММА наблюдается значительное уменьшение ширины микротреции, в то время как неориентированные участки между микротрециями незначительно увеличивают свои размеры, видимо, вследствие теплового расширения. Следовательно, обнаруженная низкотемпературная усадка стеклообразных полимеров связана с процессом «захлопывания» микротреций и обусловлена свойствами материала микротреций.

Малоугловое рентгеноструктурное исследование показывает, что в процессе отжига и усадки происходит разориентация и укрупнение фибриллярных элементов микротреций, что следует из уширения и стягивания к центру экваториального рефлекса подобно тому, как это наблюдали ранее [3].

Полученные структурные данные позволяют высказать следующую гипотезу относительно природы усадки стеклообразного полимера ниже T_c .

При удалении жидкой среды из образца после его деформации по методу, описанному выше, стеклообразный полимер приобретает структуру, схематически представленную на рис. 4, а. Другими словами, полимер содержит специфические микротреции, при формировании структуры которых в образце запасаются значительные внутренние напряжения.

Более подробно это явление было описано ранее [1, 3]. Как было отмечено выше [4], поперечные размеры тяжей полимера, соединяющих края микротрецшин, составляют сотни ангстрем. Естественно, что такой материал обладает высокоразвитой поверхностью, достигающей $150\text{--}170 \text{ м}^2/\text{г}$ [16]. Поскольку тяжи ориентированного полимера, характерные для структуры микротрецшин, имеют коллоидные размеры, то они должны испытывать колебательное броуновское движение, ограниченное тем, что их концы закреплены в противоположных стенах микротрецшин. По мере нагревания такой системы будет увеличиваться податливость неориентированного полимера между микротрецшинами. Этому будут способствовать

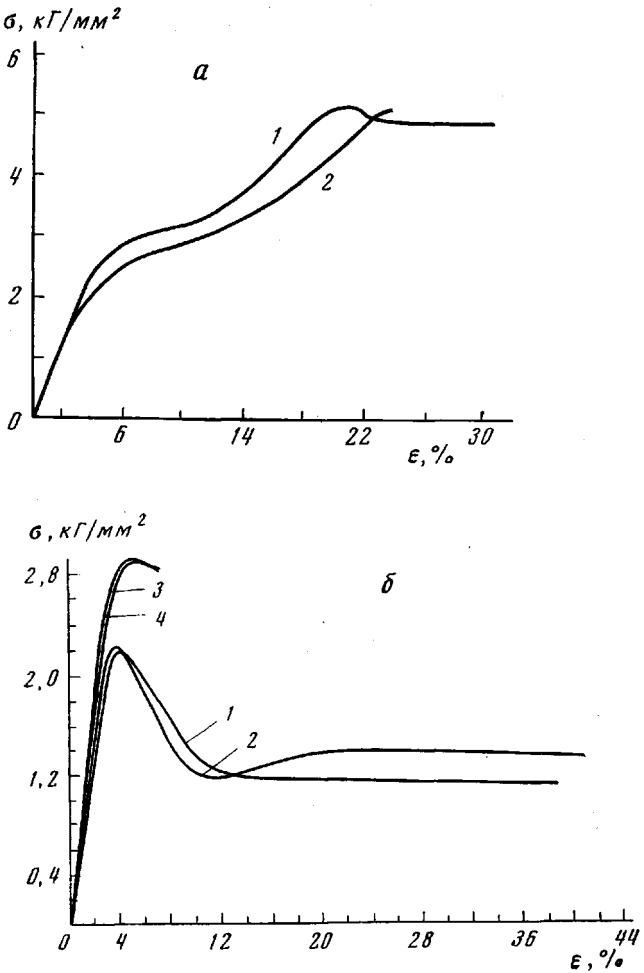


Рис. 5. Кривые напряжение – деформация для образцов ПК (a) и ПММА (б), растянутых в *n*-пропаноле на 20% и усаженных:

a: 1 — в результате отжига при 120° ; 2 — в результате удаления *n*-пропанола при комнатной температуре; б: 1 — в результате отжига при 80° ; 2 — при удалении *n*-пропанола при комнатной температуре; 3 — в результате отжига при 140° , 4 — исходный неориентированный образец

также запасенные напряжения, снижающие предел вынужденной эластичности материала. Следовательно, по мере роста температуры тяжи ориентированного полимера приобретают большую подвижность как в результате уменьшения ограничений, вносимых полимерным материалом между микротрецшинами, так и в результате увеличения интенсивности броунов-

ского движения самих тяжей. Увеличение амплитуды их колебаний должно приводить к соударениям соседних тяжей полимера (рис. 4, б и в), в результате которых они получают возможность слизаться друг с другом, что приводит к уменьшению межфазной поверхностной энергии полимера. Естественно, что этот процесс приводит к сближению стенок микротрецин, что макроскопически проявляется в наблюданной нами низкотемпературной усадке полимера. Весь этот процесс происходит в области стеклообразного состояния полимера, следовательно, носит надмолекулярный характер и, видимо, не сопровождается изменением конформационного набора полимера, поскольку тепловое сегментальное движение в этих условиях в полимере подавлено. При достижении полимером T_c , как и во всяком ориентированном стеклообразном полимере, происходит разориентация макромолекул внутри тяжей полимера, микротреции коалесцируют, полностью «заливаются», и полимер, уже восстановивший к этому моменту свои размеры на 90–95%, скачкообразно восстанавливает свою структуру и весь комплекс физико-механических свойств (рис. 4, г, д).

Некоторым экспериментальным подтверждением предложенной гипотезы могут служить следующие данные. Ранее [1] был изучен случай больших обратимых деформаций стеклообразных полимеров, не связанный с сегментальным движением полимера. Такого рода обратимую деформацию наблюдали при удалении адсорбционно-активных сред из образца стеклообразного полимера, находящегося в свободном состоянии. Это явление наблюдается значительно ниже T_c полимера (например, для ПК, имеющего $T_c=145^\circ$, обратимая деформация легко реализуется при 20°). В процессе такой усадки происходит коагуляция высокодисперсного материала микротреции путем их сворачивания на себя. При последующей деформации полученного таким образом материала [2] в первую очередь происходит разобщение и ориентация сконгулировавших фибрill полимера, что весьма характерно сказывается на кривых растяжения. Такого рода деформация была рассмотрена подробно ранее [2]. Если в процессе отжига, как это было предположено выше, усадка происходит за счет коагуляции фибрill, то получаемый полимерный материал должен быть близок по структуре и соответственно по свойствам материалу, перервавшему усадку в результате ухода адсорбционно-активной среды в изотермических условиях ниже T_c .

Для выяснения этого были приготовлены две серии образцов ПК и ПММА. В первой серии образцы, получаемые при вытяжке в *n*-пропаноле, высушивали с фиксированными размерами, а затем отжигали при различных температурах. В результате отжига (рис. 1) были получены образцы, уменьшившие свои линейные размеры в различной степени. В другой серии экспериментов образцы ПК и ПММА аналогичным образом растягивали в среде *n*-пропанола до тех же степеней удлинения, после чего, не извлекая образец из зажимов и из среды, уменьшали расстояние между зажимами таким образом, чтобы оно соответствовало степеням удлинений образцов, полученных в результате отжига в первой серии экспериментов. Затем образцы высушивали на воздухе. В процессе сушки происходила усадка, однако полимер не мог садиться полностью,

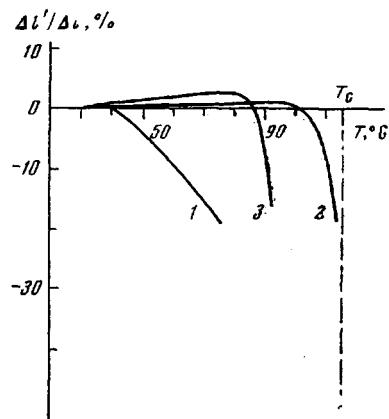


Рис. 6. Зависимость относительного изменения линейных размеров от температуры для образцов ПММА:

- 1 — растянут в *n*-пропаноле и высушен с фиксированными размерами;
- 2 — растянут на воздухе при 100° до состояния шейки;
- 3 — после растяжки в *n*-пропаноле выдержан в воде (отжиг в воде)

как это описано ранее [1], а только до определенной степени деформации. Таким образом, были получены две серии образцов ПК и ПММА, растянутых в *n*-пропаноле до одних и тех же степеней удлинения, а затем усаженных на одну и ту же величину, но в одном случае в результате отжига, а в другом — вследствие удаления жидкой среды в изотермических условиях при комнатной температуре.

Полученные таким способом образцы подвергали механическим испытаниям в условиях одноосного растяжения (рис. 5). Хорошо видно, что в случае ПК были получены очень сходные кривые растяжения; их необычная форма была подробнее интерпретирована ранее [2]. Кривые растяжения ПММА были получены в *n*-пропаноле, поскольку при комнатной температуре на воздухе этот полимер разрушается хрупко при малых степенях растяжения. Как видно на рис. 5, б, и в этом случае кривые растяжения очень похожи, что позволяет предположить также сходство в структуре и механизмах деформации исходных материалов. Подобные результаты были получены и в случае других степеней растяжения полимеров в *n*-пропаноле, а также для различных величин усадок, реализуемых разными способами. В случае же отжига полимера выше его T_c микротрешины полностью «залечиваются» (образец становится прозрачным), и полимер полностью восстанавливает свои механические свойства (рис. 5, б, кривые 3 и 4). Необходимо отметить, что это явление «залечивания» микротрешин наблюдается только в точке стеклования полимера [17, 18].

Представленные данные подтверждают сделанное ранее предположение о механизме низкотемпературной усадки, наблюдавшейся у стеклообразных полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах. С другой стороны, этот механизм предусматривает решающую роль поверхностных сил в проявлении усадки. Для проверки этого предположения нами были предприняты попытки изменить поверхностную энергию полимера, подвергаемого отжигу. С этой целью образец ПММА переносили после растяжения в *n*-пропаноле в воду, где выдерживали его в течение нескольких суток, после чего получали дилатометрическую кривую по описанному выше способу. Нагревание образца проводили в среде воды*. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 6. Для сравнения приведены также дилатометрические кривые образца, деформированного на воздухе с образованием шейки (кривая 2), а также кривая, полученная для сухого образца ПММА, предварительно ориентированного в *n*-пропаноле (кривая 1). Хорошо видно, что при нагревании ПММА в воде в значительной степени подавляется низкотемпературная составляющая усадки и кривая приобретает вид, характерный для полимера, ориентированного на воздухе. Полученный результат можно объяснить тем, что в присутствии воды резко снижается способность высокодисперсного материала микротрешины к коагуляции, что, видимо, обусловлено понижением поверхностной энергии полимера.

Таким образом, представленные экспериментальные данные позволяют заключить, что в процессе деформации в адсорбционно-активных средах стеклообразные полимеры переходят в новое структурное состояние, характерной особенностью которого является наличие у полимера высокоразвитой межфазной поверхности, в значительной степени определяющей его физико-механические свойства. Возможно, что одним из проявлений такого влияния является низкотемпературная усадка стеклообразных полимеров, ориентированных в адсорбционно-активной среде, описанная в данной работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 II 1977

* Производить нагревание ПММА в *n*-пропаноле было нецелесообразно, так как при повышенных температурах полимер в нем заметно набухает [19].

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. А. Л. Волынский, Т. Е. Гроховская, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 201, 1976.
 4. R. P. Kambour, Macromolec. Rev., 7, 1, 1973.
 5. R. P. Kambour, R. W. Kopp, J. Polymer Sci., 7, A-2, 183, 1969.
 6. D. G. Le Grand, J. Appl. Polymer Sci., 16, 1367, 1972.
 7. T. L. Peterson, D. G. Ast, E. J. Kramer, J. Appl. Phys., 45, 4220, 1974.
 8. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
 9. А. Л. Волынский, В. Д. Смирнов, Р. Н. Сточес, В. И. Герасимов, А. Г. Алекскеров, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 940, 1976.
 10. М. М. Бутслов, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, А. М. Дорфман, Д. Я. Цванкин, Прим. борьбы и техника эксперимента, 1972, № 1, 199.
 11. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B13, 318, 1971.
 12. В. И. Бекичев, Высокомолек. соед., A16, 1745, 1974.
 13. Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1670, 1965.
 14. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
 15. С. А. Аржаков, Докторская диссертация, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1975.
 16. D. G. Le Grand, R. P. Kambour, W. R. Haaf, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1565, 1972.
 17. G. Salle, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2049, 1971.
 18. L. Nicolais, E. Drioli, C. Migliaresi, J. Appl. Polymer Sci., 19, 1999, 1975.
 19. B. L. Earl, R. Y. Loneragan, Y. H. Yohns, M. Crook, Polymer Engng Sci., 13, 390, 1973.
-