

УДК 541.64:539.3:546.212

**ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИАРИЛАТА Ф-2**

*Тихонова Н. И., Казанцева В. В., Тейес-Акунья Г.,  
Рудакова Т. Е., Аскадский А. А.*

Изучено влияние воды на механические свойства полиарилата Ф-2. Проведен расчет параметров ядра ползучести; сделано предположение о том, что процесс ползучести полиарилата Ф-2 на воздухе и в воде происходит по разным механизмам. Показано, что для пленок полиарилата Ф-2 эффективным оказывается прием ориентации жесткоцепных ароматических полимеров в поверхностно-активной среде.

Жидкие среды оказывают большое влияние на механические свойства твердых полимеров [1–5]. В общем случае такое влияние может быть обусловлено протеканием физических процессов (адсорбции и сорбции жидкой среды полимером) и химического процесса (деструкции химически нестойких связей полимера в жидкой среде).

Цель настоящей работы — выяснить, как влияет протекание этих процессов на механические свойства полиарилата на основе фенолфталеина и тетрафталевой кислоты (Ф-2) в воде.

Опыты проводили на образцах полиарилата Ф-2 с молекулярной массой  $M = 34\,000$ . Пленка Ф-2 была получена \* из 15–20%-ного раствора полимера в хлороформе методом свободного испарения растворителя на барабане отливочной машины при 40°. Полимер предварительно очищали вакуумным фильтрованием от механических примесей. В работе использовали пленки толщиной  $45 \pm 5 \text{ мкм}$ , которые предварительно высушивали в вакууме при 60–70° до постоянного веса.

Кинетику сорбции паров воды изучали на весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительностью 0,5–0,7  $\text{мг}/\text{мм}$ . Температуру в сорбционной системе поддерживали с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Измерения выполняли в интервале температур 25–60°. Навеска образца составляла 80–100  $\text{мг}$ . Значения коэффициентов диффузии  $D$  определяли из уравнения

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left( -D \frac{\pi^2 t}{l^2} \right), \quad (1)$$

где  $l$  — толщина пленки,  $M_t$  и  $M_\infty$  — текущее и предельное количество сорбированной воды пленкой соответственно. Молекулярную массу полиарилата оценивали из удельной вязкости раствора полиарилата в тетрахлорэтане, которую определяли вискозиметрически [6].

Механические испытания на разрывную прочность проводили на динамометре типа Поляни. Образец в виде пленки шириной 2  $\text{мм}$  с рабочей длиной 10  $\text{мм}$  помещали в рамку с зажимами, которую укрепляли на динамометре, затем образец подвергали одноосному растяжению со скоростью 0,0674  $\text{мм}/\text{сек}$ . Напряжения, возникающие при этом в пленке, регистрировали с помощью датчиков на потенциометре типа КСП-4. Испытания на ползучесть проводили на приборе, обеспечивающем поддержание строго постоянного напряжения в течение всего опыта.

**Сорбция воды пленками полиарилата Ф-2.** На рис. 1 приведена зависимость количества сорбированной воды  $\Delta G$  от давления паров воды  $P$  над полимером. Прямолинейная зависимость в использованных коорди-

\* Авторы выражают благодарность В. Ф. Блинову, любезно предоставившему возможность получения пленки Ф-2 на опытной установке лаборатории НПО «Пластик».

натах свидетельствует о соблюдении закона Генри. Безразмерные значения коэффициентов растворимости при различных температурах и давлениях пара приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Зависимость коэффициентов диффузии  $D$  и коэффициентов растворимости  $S$  воды в полиарилате Ф-2 от давления паров воды над полимером и температуры

$T, ^\circ C$	$P, тор$	$D \cdot 10^8, см^2/сек$	$D_{cp} \cdot 10^8, см^2/сек$	$S$	$S_{cp}$
25	3,3	$4,4 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,6$	55,0	55,8
	6,6	$4,6 \pm 0,3$		55,8	
	10,0	$4,4 \pm 0,2$		56,0	
	16,6	$4,0 \pm 0,2$		56,5	
40	6,6	$7,1 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,6$	46,8	48,8
	10,9	$7,1 \pm 0,3$		49,4	
	20,0	$7,3 \pm 0,3$		49,7	
	25,2	$7,8 \pm 0,4$		48,8	
50	10,9	$9,2 \pm 0,2$	$9,0 \pm 0,5$	48,8	48,6
	20,0	$8,8 \pm 0,3$		48,0	
	26,7	$8,8 \pm 0,4$		48,8	
	40,0	$9,2 \pm 0,4$		48,6	

Парциальная мольная энталпия и парциальная мольная энтропия процессов сорбции воды Ф-2 равны  $1,0 \pm 0,3$  и  $0 \pm 0,3$  ккал/моль соответственно. При сорбции небольших количеств паров жидкостей стеклообразными полимерами возникает вопрос о механизме сорбции. Возможны два механизма: а) молекулы сорбата заполняют микропоры полимера, при этом его объем не изменяется; б) происходит набухание полимера, приводящее к увеличению его объема.

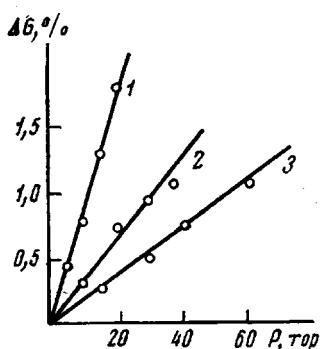


Рис. 1. Зависимость  $\Delta G$  от  $P$  для воды при 25° (1), 40° (2) и 50° (3)

1,280 г/см<sup>3</sup>. Значение  $V_m$  определено из  $\rho_m = 1,310$  г/см<sup>3</sup> [8]. Объем пространства, занятого молекулами воды в полиарилате Ф-2, был рассчитан из сорбционных данных. Сопоставление результатов показывает, что  $W_0^{\max} \sim \sim 0,018$  см<sup>3</sup>/г и  $W_0 = 0,021$  см<sup>3</sup>/г. Таким образом, объем поглощенных паров воды несколько больше объема имеющихся в нем микропор, т. е. имеет место небольшое набухание полиарилата Ф-2 в воде. Коэффициенты диффузии воды в пленке полиарилата Ф-2 приведены в табл. 1. Коэффициенты диффузии не зависят от давления паров воды над полимером, но зависят от температуры

$$D_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-4} \exp - \left( \frac{5000 \mp 500}{RT} \right) \quad (3)$$

**Адсорбция воды пленками полиарилата Ф-2.** Вода по отношению к Ф-2 является поверхностью-активной средой, которая, адсорбируясь на поверхности, приводит к понижению поверхностной энергии  $\gamma$  на границе раздела полимер — вода. Значение  $\gamma_{\text{п-возд}}$  на границе раздела полимер — воздух было оценено по формуле из работы [9], значение  $\gamma_{\text{п-вода}}$  на границе раздела полимер — вода — по формуле Юнга [9] на основании экспериментально определенного краевого угла смачивания. Величины  $\gamma_{\text{п-возд}}$  и  $\gamma_{\text{п-вода}}$  равны 47 и 18 эрг/см<sup>2</sup> соответственно.

**Деструкция пленок полиарилата Ф-2 в воде.** Под действием воды гидролитическая деструкция полиарилатов происходит медленно [10]. Вода, как было показано выше, быстро сорбируется в пленку Ф-2, и процесс деструкции происходит во внутренней диффузионно-кинетической области. Поскольку Ф-2 является практически аморфным полимером, можно принять, что реакция деструкции будет происходить по всему объему образца

$$\alpha = k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot t, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — степень превращения сложноэфирных связей, определяемая из соотношения

$$\alpha = \frac{1}{\bar{P}_n} - \frac{1}{\bar{P}_{n_0}} \quad (5)$$

( $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_{n_0}$  — текущая и начальная среднечисленные степени полимеризации соответственно). (Значение  $\bar{P}_n$  оценивали из соотношения  $\bar{P}_n \sim \frac{1}{2} \bar{P}_v$ );  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  — константа скорости гидролиза,  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  — концентрация воды в полимере. Реакции деструкции происходят с заметной скоростью при высоких температурах ( $>100^\circ$ ). Значение  $k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}$  при  $100^\circ$  равно  $(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$  час<sup>-1</sup>.

**Влияние воды на механические свойства пленок полиарилата Ф-2.** При контакте пленок Ф-2 с водой механические свойства полимерного изделия могут изменяться в результате протекания следующих процессов: а) адсорбции воды, приводящей к понижению поверхностной энергии на границе раздела полимер — вода; б) сорбции воды полимером, приводящей к набуханию (обратимый процесс) и необратимому изменению в пористой структуре полимера; в) деструкции полимера под действием воды, вызывающей уменьшение молекулярной массы полимера (необратимое изменение химического строения).

Влияние необратимых процессов на механические свойства были изучены следующим образом. Пленки Ф-2 выдерживали в водной среде при различных температурах в течение различного времени. После этого пленки вынимали и выдерживали при  $20^\circ$  до тех пор, пока концентрация воды в полимере не начинала соответствовать парциальному давлению воды в воздухе. На рис. 2, а представлены диаграммы растяжения пленок Ф-2, определенные при  $20^\circ$  на воздухе после прогревания их в воде в течение 1 часа в интервале температур  $25$ — $100^\circ$ . На рис. 2, б приведены аналогичные данные, но полученные при испытании пленок на растяжение в воде. Практическое отсутствие различий в поведении исходных пленок и пленок, предварительно прогретых в воде в различных условиях, позволяют принять, что в заметной степени не происходит ни процесс деструкции (значение  $\alpha$  составляло не более  $3 \cdot 10^{-3}$ ), ни необратимое изменение пористой структуры полимера.

Для выяснения влияния сорбции и адсорбции воды (обратимых процессов) на механические свойства пленок Ф-2 испытания были проведены непосредственно в водной среде.

Из полученных нами диффузионных данных следует, что при погружении пленки Ф-2 в воду процесс сорбции оканчивается за время  $<2$  мин., т. е. механические испытания, проводимые в течение 1 часа, могут быть не осложнены процессом диффузии воды в полимер. Из

рис. 3 видно, что в водной среде ползучесть пленок резко ускоряется, и можно достигнуть значительной деформации без разрушения образца. Величина механического напряжения влияет на ползучесть Ф-2 на воздухе и в воде.

На рис. 4 представлены кривые ползучести, определенные при различных постоянных напряжениях; как видно, разность изохронных де-

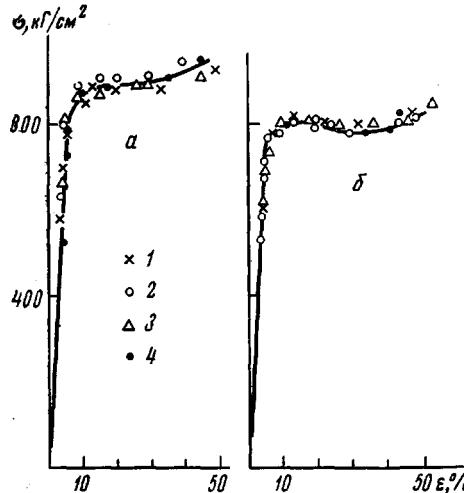


Рис. 2. Диаграммы растяжения на воздухе (а) и в воде (б) пленок Ф-2, предварительно прогретых в воде в течение 1 часа при 25 (1), 50 (2) и 100° (3); 4 – исходная пленка

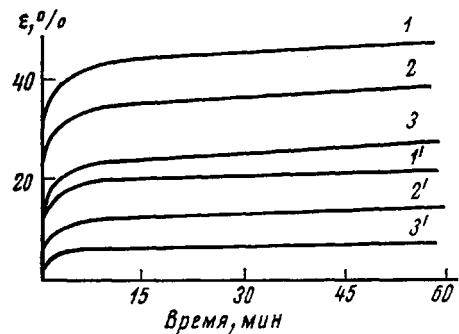


Рис. 4. Кривые ползучести в водной (1–3) и воздушной (1'–3') средах при 60° пленки Ф-2 при  $\sigma=800$  (1, 1'), 700 (2, 2') и 600  $\text{кГ/см}^2$  (3, 3')

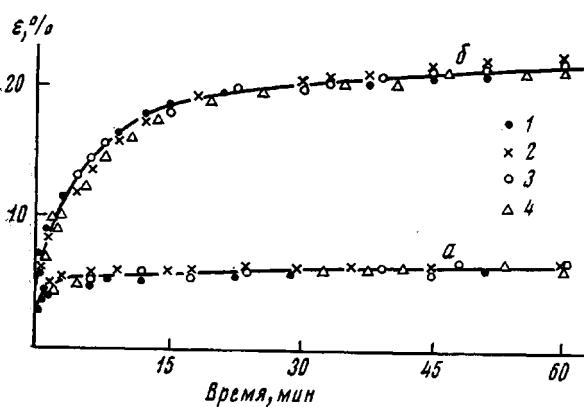


Рис. 3. Кривые ползучести на воздухе (а) и в воде (б) при 20° и  $\sigma=800 \text{ кГ/см}^2$  пленок, предварительно прогретых в течение 1 часа в воде при 25 (2), 50 (3) и 100° (4); 1 – исходная пленка

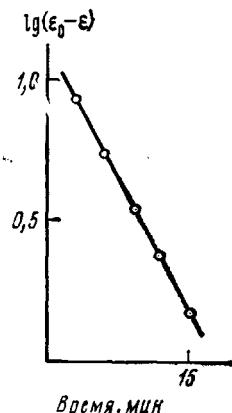


Рис. 5. Графическое решение уравнения (7) при  $t=1$  для процесса ползучести пленки Ф-2 в воде при 20° и  $\sigma=800 \text{ кГ/см}^2$

Формаций при ползучести на воздухе и в воде возрастает с увеличением механического напряжения. Следует отметить, что с ростом температуры эффект действия воды на деформацию ползучести усиливается. Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что разность деформаций, развивающихся за 1 час при испытании на воздухе и в воде, увеличивается с 15% при 20° до 25% при 60°. Этот эффект, видимо, обусловлен увеличением сорбции воды полимером с температурой. К сожалению, в настоящей работе не удалось определить изменение сорбции воды полимером в ходе процесса ползучести.

Для анализа влияния условий испытания на ползучесть пленок Ф-2 был проведен расчет параметров ядра ползучести, записанного в виде [11]

$$\varphi(t-\tau) = I_1 \frac{m}{\theta} \left( \frac{t-\tau}{\theta} \right)^{m-1} \exp - \left( \frac{t-\tau}{\theta} \right)^m + \frac{1}{\eta}, \quad (6)$$

где  $I_1$  — релаксирующая податливость,  $\eta$  — стационарная вязкость,  $m$  — безразмерная константа материала,  $\theta$  — время.

Подстановка ядра ползучести в уравнение Больцмана — Вольтерра приводит к уравнению, описывающему зависимость величины деформации от времени  $t$  и механического напряжения  $\sigma$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E} + \varepsilon_0 \left[ 1 - \exp - \left( \frac{t}{\theta} \right)^m \right] + \frac{\sigma t}{\eta}, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_0$  — равновесная деформация, развивающаяся при  $t \rightarrow \infty$ ,  $E$  — мгновенный модуль упругости Юнга. Расчет параметров уравнения был про-

Таблица 2  
Параметры уравнения (7)

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\theta, \text{мин}$	$m$	$\eta \cdot 10^{-12}, \text{пазы}$
В воде					
20	900	36,4	2,44	0,37	35,4
	800	21,6	5,00	0,26	21,6
	700	20,2	43,50	0,28	13,7
60	800	51,7	0,45	0,19	47,4
	700	39,7	0,45	0,23	38,2
	600	27,9	1,50	0,31	26,8
На воздухе*					
20	900	<u>23,02</u> <u>19,24</u>	<u>23,90</u> <u>29,60</u>	<u>0,18</u> <u>0,18</u>	<u>14,6</u> <u>13,3</u>
	800	<u>8,1</u> <u>8,1</u>	<u>11,60</u> <u>11,60</u>	<u>0,16</u> <u>0,16</u>	<u>6,6</u> <u>6,6</u>
	700	<u>6,2</u> <u>6,2</u>	<u>2,10</u> <u>2,10</u>	<u>0,10</u> <u>0,10</u>	<u>4,1</u> <u>4,1</u>
	60	<u>16,4</u> <u>16,4</u>	<u>5,40</u> <u>5,40</u>	<u>0,30</u> <u>0,30</u>	<u>14,6</u> <u>14,6</u>
		<u>6,3</u> <u>6,3</u>	<u>1,20</u> <u>1,20</u>	<u>0,36</u> <u>0,36</u>	<u>7,1</u> <u>7,1</u>

\* В числителе — исходная пленка, в знаменателе — прогретая 1 час при  $100^\circ$ .

веден на ЭВМ по программе, описанной в работе [11]. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Рассматривая эти данные, можно видеть, что при всех напряжениях в случае ползучести полиарилата в воде равновесная деформация всегда существенно выше, а время запаздывания меньше, чем при ползучести на воздухе. Параметр  $m$  при ползучести в воде при  $20^\circ$  имеет большее значение, чем при испытаниях во всех других условиях. Анализ экспериментальных данных показывает, что кривая ползучести полиарилата Ф-2 в воде на начальном участке также удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией (рис. 5).

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{t}{\theta} \right) \right] \quad (8)$$

Известно, что практически ни один процесс ползучести полимеров в отсутствие поверхностно-активной среды не описывается простой экс-

ционенциальной функцией. Возможность описания этого процесса такой функцией в данном случае свидетельствует о явном преобладании одного механизма ползучести, связанного с влиянием поверхностно-активной среды.

Таким образом, вероятно, что процесс ползучести полиарилата Ф-2 на воздухе и в воде происходит по разным механизмам.

Предварительное прогревание пленок в воде при 100° практически не влияет на основные параметры процесса ползучести и, следовательно, участие воды в этом процессе проявляется не в необратимых изменениях

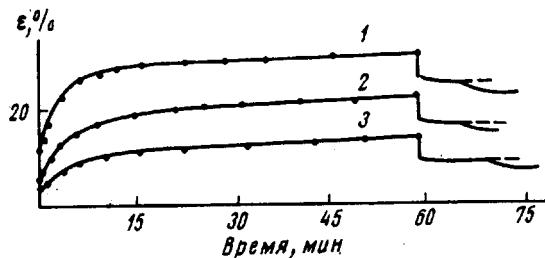


Рис. 6. Ползучесть исходной пленки в водной среде при  $\sigma=900$  (1), 800 (2) и 700  $\text{kG}/\text{cm}^2$  (3); усадка в водной среде, затем на воздухе

структурой полимера, а в ее активном воздействии на полимер в условиях самих испытаний в водной среде.

Представляло интерес проследить не только за процессом ползучести в водной среде, но и за процессом усадки в той же среде и в отсутствие ее. Проведенные нами опыты показали (рис. 6), что усадка в поверхностно-активной среде происходит очень быстро после снятия нагрузки и полностью заканчивается в течение нескольких минут. Однако после удаления среды происходит дополнительная усадка на очень небольшую величину. При этом остаточная деформация в зависимости от исходного напряжения составляет 60–75% от общей величины деформации ползучести. Для определения степени обратимости деформации в условиях действия поверхностно-активной среды нами был проведен следующий опыт. Образец подвергали действию постоянного напряжения ( $\sigma=800 \text{ kG}/\text{cm}^2$ ) в водной среде и при этом записывали кривую ползучести (рис. 7, участок I); далее образец разгружали, при этом часть деформации оказалась обратимой. Однако после быстрой усадки образец сохранил свои размеры в течение длительного времени (рис. 7, участок II). После этого кювету с водой удаляли, и образец имел возможность сокращаться в отсутствие поверхностно-активной среды в условиях повышения температуры от 110 до 230° и при этом записывали кривую усадки (рис. 7, участок III). Хорошо видно, что при нагревании происходит дополнительная усадка полиарилата. Однако она происходит не до исходных размеров. Величина обратимой деформации составляет 12%, а необратимой 16%. Учитывая, что доля необратимой деформации составляет значительную величину, описанный выше прием ориентации теплостойких ароматических полимеров в поверхностно-активной среде можно считать эффективным. Так, образец, ориентированный в условиях ползучести в воздушной среде, имел разрывную прочность  $\sim 1300 \text{ kG}/\text{cm}^2$ , а образец, ориентированный в тех же условиях в водной среде, — до  $1600 \text{ kG}/\text{cm}^2$ .

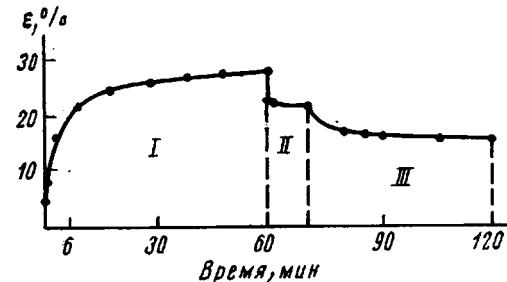


Рис. 7. Ползучесть в водной среде при 20° и усадка в условиях повышения температуры на воздухе

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что вода оказывает существенное влияние на ползучесть полиарилата.

Это влияние обусловлено, вероятно, одновременным действием двух эффектов: а) адсорбционного, приводящего к понижению поверхностной энергии на границе раздела полимер — вода; б) сорбционного, приводящего к понижению поверхностной энергии в вершинах микротрещин, что облегчает их раскрытие и развитие микроскопической деформации.

Авторы благодарят Г. Л. Слонимского и Ю. В. Моисеева за интерес к работе и ценные замечания.

Институт химической физики АН СССР  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6 IX 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, И. В. Разумовская, Докл. АН СССР, 150, 784, 1963.
2. А. А. Шевченко, Э. А. Скуратова, И. Я. Климов, Сб. Механические свойства конструкционных полимерных материалов при эксплуатации в различных средах, Львов, 1972, стр. 105.
3. Ю. С. Зуев, Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, «Химия», 1972.
4. R. P. Kambour, Macromolec. Rev., 7, 1, 1973.
5. А. Н. Тынный, Прочность и разрушение полимеров под действием жидкых сред, «Наукова думка», 1975.
6. Л. В. Дубровина, Кандидатская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.
7. А. А. Тагер, М. В. Цилипогина, Д. А. Решетъко, Высокомолек. соед., А17, 2556, 1975.
8. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., А17, 1346, 1975.
9. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974, стр. 62.
10. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
11. А. А. Аскадский, В. Г. Дащевский, Ю. С. Кочергин, Высокомолек. соед., В19, 500, 1977.

---

#### INFLUENCE OF WATER UPON MECHANICAL PROPERTIES OF F-2 POLYARYLATE

*Tikhonova N. I., Kazantzeva V. V., Teyes-Akunja G.,  
Rudakova T. E., Askadsky A. A.*

#### Summary

The influence of water upon the mechanical properties of F-2 polyarylate has been studied. The calculation of the parameters of creep core has been carried out. The assumption has been made, that the F-2 polyarylate creeping process in air and water occurs via different mechanisms. It has been shown, that for F-2 polyarylate films the method of the rigid chain aromatic polymers orientation in surface-active medium is proved to be effective.

---