

УДК 541.64:539.3:532.77

**МЕХАНИЗМ ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ.
ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИАРИЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

*Рудакова Т. Е., Моисеев Ю. В., Порчхидзе А. Д.,
Казанцева В. В., Аскадский А. А.*

Исследована ползучесть полиарилата Ф-2 в водных растворах электролитов. Показано, что увеличение ползучести Ф-2 в этих средах по сравнению с ползучестью на воздухе происходит в результате сорбции воды. Предложено объяснение экспериментальных данных с использованием теории свободного объема.

Известно, что в жидкxих средах полимеры имеют гораздо большую ползучесть, чем на воздухе при одинаковом напряжении. Этот факт констатируется в ряде работ [1–3], однако трактовка его как правила основана на эмпирических подходах и весьма различна.

В общем случае увеличение ползучести полимерных тел в жидкxих средах по сравнению с ползучестью на воздухе может происходить в результате протекания трех процессов.

1. Адсорбция среды, приводящая к понижению свободной поверхностной энергии, что уменьшает работу образования поверхности при деформации полимера в жидкой среде по сравнению с воздухом.

2. Абсорбция среды полимером (среда сорбируется в доступные области, например в аморфные участки аморфно-кристаллических полимеров), приводящая, с одной стороны, к уменьшению межмолекулярного взаимодействия, с другой — к увеличению свободного объема системы полимер — сорбат. Оба эффекта под действием приложенной к полимеру нагрузки будут изменять надмолекулярные структуры и конформации макромолекул, что в конечном итоге увеличит ориентацию образца.

3. Деструкция химически нестойких связей в макромолекулах под действием активных жидкxих сред, приводящая к уменьшению молекулярной массы, что также может изменять ползучесть полимера.

Преобладающее влияние каждого из трех процессов будет зависеть от природы полимера, природы жидкой среды и от внешних условий.

В предыдущей работе [4] была исследована ползучесть пленки аморфного полиарилата Ф-2 в воде в интервале температур 20–60°. За время проведения опытов (не более 2 час.), согласно специально проведенным кинетическим экспериментам, было показано, что распад сложноэфирных связей в результате гидролиза практически не происходил, и, таким образом, увеличение ползучести полиарилата в воде по сравнению с ползучестью на воздухе может быть объяснено протеканием адсорбции и абсорбции воды полимером.

Настоящая работа посвящена выяснению влияния каждого процесса на ползучесть полиарилата Ф-2 в воде. Эксперименты проводились так же, как и в работе [4].

Полиарилат Ф-2 является достаточно гидрофобным полимером по отношению к воде. Об этом косвенно свидетельствуют сравнительно низкая

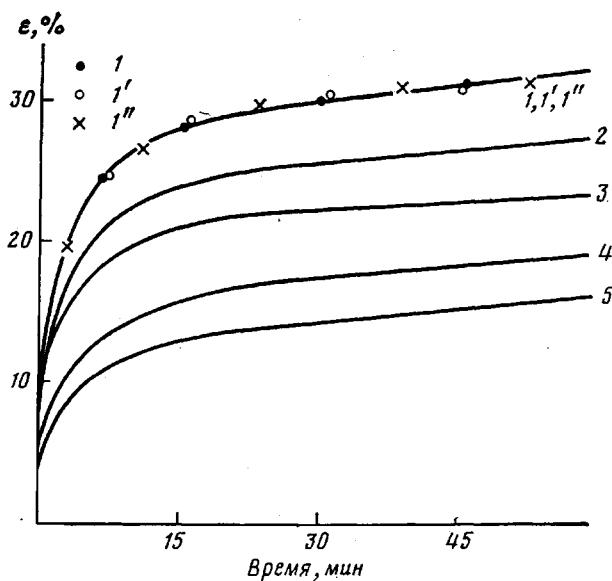


Рис. 1. Кривые ползучести пленок полиакрилата Ф-2 при 20° и $\sigma=800 \text{ кг/см}^2$ в воде и водных растворах электролитов:
1 — H_2O , 1' — KOH , 1'' — KCl ; 2 — 10, 3 — 30, 4 — 40 и 5 — 60 вес.% KNO_2

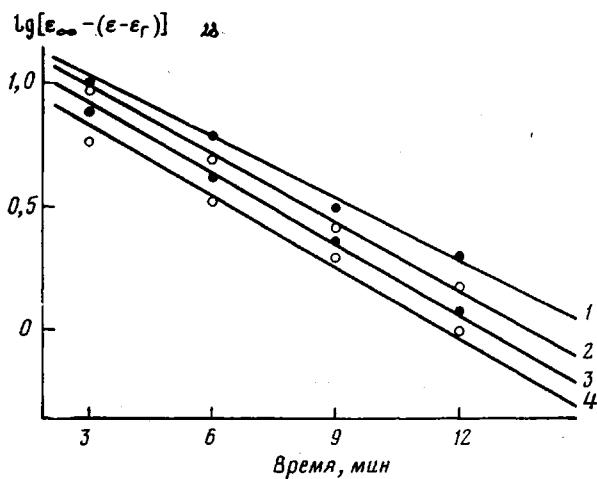


Рис. 2. Обработка экспериментальных данных по уравнению (1): 1 — 10, 2 — 30, 3 — 40 и 4 — 60 вес.% KNO_2

растворимость воды в полимере (2,8%) и значение краевого угла смачивания ($60 \pm 2^\circ$) при 25°. При добавлении сильных электролитов к воде, с одной стороны, поверхностное натяжение на границе раздела полимер — раствор обычно увеличивается, так как они являются как правило поверхностно-инактивными веществами. С другой стороны, с увеличением концентрации электролитов с низкой упругостью пара растворимость воды в гидрофобных полимерах уменьшается пропорционально изменению активности воды в растворе [5]. Таким образом, оба эти эффекта должны привести к уменьшению ползучести полиакрилата в растворах сильных электролитов по сравнению с водой.

Нами были проведены две серии экспериментов. В первой серии использовали разбавленные растворы KOH и KCl, которые отличались от растворителя более высокими значениями поверхностного натяжения γ на границе раздела полимер — раствор, однако имели одинаковые значения активности воды (табл. 1).

Как видно из рис. 1, кривые ползучести пленок полиарилата Ф-2 в этих средах практически не отличаются от кривой ползучести в чистой воде при

Таблица 1

Концентрация и поверхностные натяжения для различных растворов электролитов при 20°

Электролит	Содержание электролита, вес. %	Содержание H ₂ O, мол. доли	γ^* в системе раствор — полимер, эрг/см ²
H ₂ O KNO ₂	100	1	9 ± 1 39 ± 3
	10	0,95	
	30	0,83	
	40	0,77	
	60	0,59	
KOH KCl	0,016	1	26 ± 2 24 ± 2
	0,020	1	

* Рассчитано по уравнению Юнга $\gamma_{p-p} = \gamma_{p-v} \cos \theta^*$, где γ_{p-p} и γ_{p-v} — поверхностное натяжение на границах раздела раствор — полимер и полимер — воздух соответственно, а θ^* — краевой угол смачивания.

Таблица 2

Значения времени запаздывания θ при различных температурах ($\sigma = 800$ кГ/см²)

Электролит	T, °C	θ , мин.	E, ккал/моль	Электролит	T, °C	θ , мин.	E, ккал/моль
H ₂ O	20	4,8	2,0 ± 0,5	KNO ₂ 60%	20	10,1	3,0 ± 0,5
	40	3,6			40	7,2	
	60	3,3			60	5,5	
	80	2,4			80	6,5	

одинаковых условиях. Следовательно, поверхностное натяжение на границе раздела полимер — раствор (существенно различное в наших опытах) заметно не сказывается на ползучести. Во второй серии экспериментов использовали водные растворы KNO₂, которые имели близкие значения γ на границе раздела полимер — раствор, но значительно отличались концентрациями KNO₂ (табл. 1). С увеличением последней в растворе ползучесть пленки полиарилата заметно уменьшалась (рис. 1).

Эти данные свидетельствуют о том, что ползучесть полиарилата Ф-2 в водных растворах сильных электролитов определяется в основном процессом сорбции воды. Известно, что при контакте гидрофобных полимеров с растворами сильных электролитов с низкой упругостью пара преимущественно происходит сорбция растворителя [6].

В работе [4] было показано, что кривые ползучести полиарилата Ф-2 в воде при различных напряжениях и температурах до выхода на участок установившейся ползучести удовлетворительно описываются экспоненциальной функцией с одним временем запаздывания θ^* .

* Скорость диффузии воды в полиарилате Ф-2 намного больше скорости деформации, т. е. в данном случае не было диффузионных ограничений при ползучести полимера.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E} + \varepsilon_{\infty} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\theta} \right) \right], \quad (1)$$

где ε_{∞} — равновесная деформация при времени $t \rightarrow \infty$, E — модуль упругости Юнга, σ — постоянное напряжение.

Кривые ползучести полиарилата Ф-2 в растворах электролитов при различных напряжениях и температурах на начальном участке также могут быть обработаны по уравнению (1) (рис. 2).

В табл. 2 приведены значения ε_{∞} и времен запаздывания θ . Энергия активации процесса ползучести уменьшается с увеличением мольной доли воды в растворах KNO_3 .

При абсорбции воды полимером возможны два эффекта: уменьшение межмолекулярного взаимодействия вследствие экранирования полярных

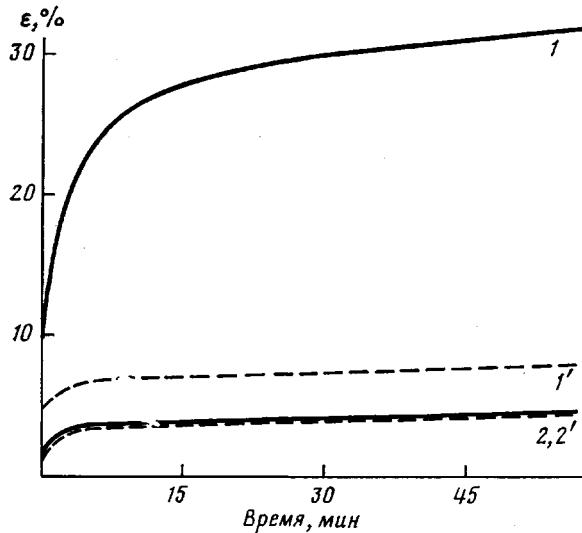


Рис. 3

Рис. 3. Кривые ползучести пленок полиарилата Ф-2 при 20° в воде (сплошные линии) и на воздухе (пунктиры) при $\sigma=800$ (1 и 1') и 300 кГ/см^2 (2 и 2')

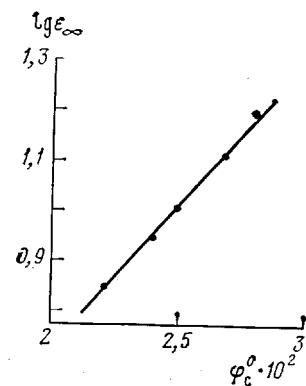


Рис. 4

Рис. 4. Обработка экспериментальных данных по уравнению (8)

групп в полимере молекулами воды и увеличение свободного объема системы полимер — сорбат. Так как ползучесть полимера обусловлена разрывами межмолекулярных связей, приводящими к структурным перестройкам и конформационным изменениям макромолекул, то естественно предположить, что ползучесть полимера будет тем больше, чем слабее эти связи и чем больше свободный объем системы, необходимый для перестройки макромолекул.

Исходя из сказанного выше, запишем соотношение между предельной высокоэластической деформацией и долей свободного объема системы полимер — среда f

$$\lg \varepsilon_{\infty} = A + Bf, \quad (2)$$

где A и B — параметры, не зависящие от концентрации среды в полимере и температуры. Выберем в качестве стандартного состояния деформацию полимера на воздухе ε_{∞}^0 , тогда

$$\lg \varepsilon_{\infty} = \lg \varepsilon_{\infty}^0 + B(f - f^0) \quad (3)$$

Доля свободного объема системы, как это принято в теории свободного объема, равна

$$f = f_n \varphi_n + f_c \varphi_c, \quad (4)$$

где f_{π} и f_c — доли свободных объемов полимера и среды соответственно, φ_{π} и φ_c — объемные доли. Вводя $f_c - f_{\pi} = \beta$ и учитывая, что $f^0 = f_{\pi}$, получаем

$$\lg \varepsilon_{\infty} = \lg \varepsilon_{\infty}^0 + B\beta\varphi_c \quad (5)$$

При использовании уравнения (5) возникают трудности расчета значений φ_c .

Для тонких пленок, которые использовали в данной работе, величина предельной сорбции низкомолекулярного вещества полимером определялась путем экстраполяции полученной на весах Мак-Бена изотермы сорбции к давлению насыщенного пара растворителя. Нам не удалось количественно определить влияние нагрузки на величину предельной сорбции воды пленками полиарилата Ф-2. Однако анализ литературных данных показывает, что сорбция воды полимерами, определенная гравиметрическим методом, увеличивается с нагрузкой, приложенной к полимеру, как правило по линейному закону [7, 8]

$$\varphi_c = \varphi_c^0 (1 + m\sigma), \quad (6)$$

где φ_c и φ_c^0 — объемная доля сорбата в полимере под нагрузкой и без нагрузки соответственно, m — константа.

Для полимеров, находящихся ниже температуры стеклования, имеет место «двойная» сорбция, включающая истинную растворимость низкомолекулярного вещества и его сорбцию поверхностью микропор полимера [9, 10]. Для используемого в работе полиарилата Ф-2 объемная доля микропор в полимере $\varphi_{\text{пор}}$ составляет $\sim 0,022$, а объемная доля сорбированной воды $\sim 0,028$ при 20° в отсутствие нагрузки [3], т. е. большая часть сорбированной воды будет находиться в микропорах.

На рис. 3 приведены кривые ползучести полиарилата Ф-2 в воде и на воздухе при различных нагрузках. При $\sigma = 300 \text{ кГ/см}^2$ они практически совпадают, а при более высоких σ кривые в воде и на воздухе различаются, причем тем больше, чем больше значение σ . Полученные данные могут быть объяснены тем, что вода, сорбированная микропорами, оказывает гораздо меньшее влияние на ползучесть, чем вода, истинно растворенная в полимере. Тогда объемная доля воды, активирующая процесс ползучести, равна

$$\varphi_c = \varphi_c^0 (1 + m\sigma) - \varphi_{\text{пор}} \quad (7)$$

При малых σ $\varphi_c^0 = \varphi_{\text{пор}}$ и ползучесть полимера на воздухе и в жидкой среде не будет сильно различаться. Это подтверждают экспериментальные данные, приведенные на рис. 3. Подставляя уравнение (7) в выражение (5), получаем общее уравнение, описывающее изменение ползучести пленок полиарилата Ф-2 в водных растворах электролитов

$$\lg \varepsilon_{\infty} = \lg \varepsilon_{\infty}^0 + B\beta [\varphi_c^0 (1 + m\sigma) - \varphi_{\text{пор}}] \quad (8)$$

На рис. 4 приведено графическое решение уравнения (8) для предельных величин высокомодульной деформации пленок полиарилата Ф-2 в воде и водных растворах KNO_3 при 25° и $\sigma = 800 \text{ кГ/см}^2$. Значения $B\beta = -40$, $m = (6,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{kG}$.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
22 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. С. Зуев, Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, «Химия», 1972, стр. 93.
- Э. А. Скуратова, А. А. Шевченко, И. Я. Клинов, Труды московского института химического машиностроения, 1971, вып. 37, стр. 108.
- Е. А. Синевич, А. А. Рыжков, Н. Ф. Бакеев, Пласт. массы, 1978, № 2, 23.
- Н. И. Тихонова, В. В. Казанцева, Г. Тейес-Акунья, Т. Е. Рудакова, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A20, 1543, 1978.

5. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мoiseев, В. Ч. Пальванов, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A16, 1356, 1974.
 6. А. Л. Иорданский, Успехи химии, 48, 1460, 1979.
 7. С. П. Папков, Э. З. Файнберг, Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой, «Химия», 1976, стр. 80.
 8. Л. В. Иванова, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A19, 537, 1977.
 9. W. R. Vieth, K. J. Sladek, J. Colloid Sci., 20, 1014, 1965.
 10. W. R. Vieth, C. S. Frangoulis, J. A. Rionda, J. Colloid. Sci., 22, 454, 1966.
-

**MECHANISM OF POLYMER CREEP IN LIQUID MEDIA.
THE CREEP OF POLYARYLATE IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF ELECTROLYTES**

**Rudakova T. Ye., Moiseev Yu. V., Porchkhidze A. D., Kazantseva V. V.,
Askadskii A. A.**

S u m m a r y

The creep of polyarylute F-2 in aqueous solution of electrolytes has been examined. It was shown that the rise of F-2 creep in the media happens as a result of water sorption as compared with the creep on the air. An explanation of the experimental data was suggested using the free-volume theory.
