

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРА И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА
МИКРОТРЕЩИН В СТЕКЛООБРАЗНОМ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ**

Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф.

Исследованы процессы адсорбции иода и органического красителя родамина С из их водных растворов на образцах стеклообразного ПЭТФ, деформированных в адсорбционно-активной среде до различных степеней удлинения. Обнаружено, что такие образцы способны адсорбировать значительные количества иода и совершенно не адсорбируют родамин С. Обнаруженный эффект объясняется способностью структурных элементов микротрещин к некоторому виду броуновского движения и к пептизации под действием адсорбционно-активной среды.

В работе [1] было показано, что стеклообразный ПЭТФ, деформированный в адсорбционно-активной среде, приобретает способность к значительной адсорбции различных веществ из растворов благодаря появлению в нем высокоразвитых межфазных поверхностей раздела. Это явление обусловлено тем, что при вытяжке в адсорбционно-активной среде в полимере возникают и растут специфические микротрещины, подробно описанные ранее [2, 3].

Другим важным свойством получаемых таким образом материалов является их способность к коагуляции высокоразвитых межфазных поверхностей раздела в процессе ухода адсорбционно-активной среды из объема микротрещин. Такого рода коагуляция макроскопически проявляется в изменении геометрических размеров деформированного в адсорбционно-активной среде образца. Естественно, что при этом существенно изменяется структура материала, а также величина площади межфазной поверхности, размеры микропустот и адсорбционные свойства полимера. Эти выводы легко проиллюстрировать с помощью прямых рентгеноструктурных исследований. На рис. 1 представлены малоугловые рентгенограммы образца ПЭТФ, растянутого в *n*-пропаноле на 100%. Хорошо видно, что элементы микротрещин (фибрillы) имеют очень маленькие поперечные размеры и хорошо ориентированы в направлении оси вытяжки (рис. 1, *a*). В зависимости от того, как высушен образец (с фиксированными размерами или в свободном состоянии), вид рентгенограмм резко изменяется (рис. 1, *б*, *в*). В обоих случаях резко возрастают размеры структурных элементов микротрещин, а следовательно, падает удельная поверхность. Более детально такого рода изменения рассмотрены в работе [3]. Другими словами, структура получаемого адсорбента оказывается нестабильной и сильно зависящей от условий удаления из объема микропор адсорбционно-активной среды, в присутствии которой проводили деформацию полимера. Тем не менее полученные материалы независимо от того, как удаляется адсорбционно-активная среда (при фиксированных размерах образца или в свободном состоянии), содержат значительное количество микропустот, что позволяет рассматривать их как твердые высокодисперсные системы, которые могут быть эффективными адсорбентами.

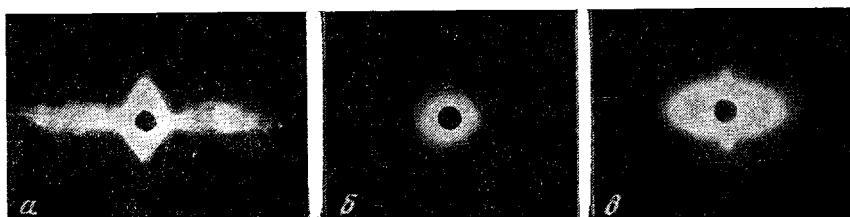
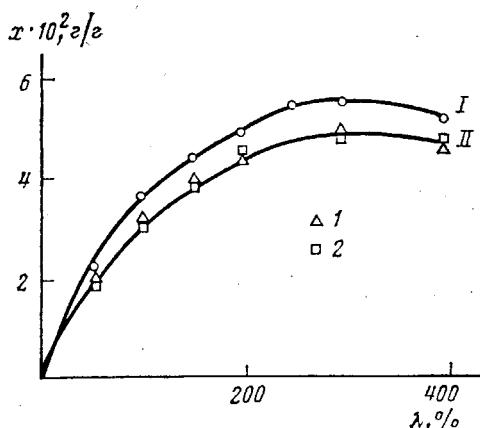


Рис. 1. Малоугловые рентгенограммы образцов ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле на 100%: *a* — влажный образец, *b* — высушенный в свободном состоянии, *c* — высушенный с фиксированными размерами

В данной работе изучены адсорбционные свойства и структура материалов на основе стеклообразного ПЭТФ, получаемых при удалении адсорбционно-активной среды после деформации в ней полимера.

В качестве объекта исследования была выбрана промышленная пленка аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 500—700 мкм. По методике, описанной ранее [1], изучали адсорбцию иода и родамина С из воды. В качестве адсорбционно-активной среды, в которой проводили вытяжку ПЭТФ, использовали *n*-пропанол. Деформированные образцы высушивали в течение суток в вакуумном шкафу, после чего помещали в раствор адсорбата; величину адсорбции находили по изменению оптической плотности раствора. Время достижения равновесия определяли из данных по изучению кинетики адсорбции. Раствор иода в воде готовили добавляя КІ в весовом соотношении 1 : 20. Все эксперименты проводили при комнатной температуре (18—20°). В работе использовали химические реагенты марки х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки. Микрофотографии были получены на сканирующем электронном микроскопе HSM-2A. Рентгеноструктурные исследования проводили на установке, описанной в работе [4].

Рис. 2. Зависимость величины адсорбции иода x при его равновесной концентрации 0,8 г/л на образцах ПЭТФ от степени их растяжения в *n*-пропаноле: I — образцы, перенесенные в раствор иода сразу же после растяжения; II — образцы, высушенные в вакууме перед помещением их в раствор адсорбата; 1 — образцы высушены в свободном состоянии, 2 — образцы высушены с фиксированными размерами



На рис. 2 представлены данные по адсорбции иода из его водных растворов на образцах ПЭТФ, полученных путем растяжения в *n*-пропаноле и высушенных после этого в свободном состоянии или с фиксированными размерами. Как видно из представленных данных, величина адсорбции в таких образцах хотя и незначительно падает по сравнению с образцами, перенесенными сразу же после растяжения в раствор адсорбата, но остается весьма высокой. Исследование тонких (20—40 мкм) поперечных срезов с этих образцов в световом микроскопе показало, что адсорбат проникает через все поперечное сечение образца и распределяется в нем достаточно равномерно. Полученный результат позволил предположить, что при удалении адсорбционно-активной среды из микротрешин в процессе коагуляции высокодисперсного материала образуются открытые микропоры, через которые адсорбат проникает к внутренним поверхностям полимера. Естественно было ожидать, что для такого рода структуры существует возможность определения величины удельной поверхности с помощью хорошо разра-

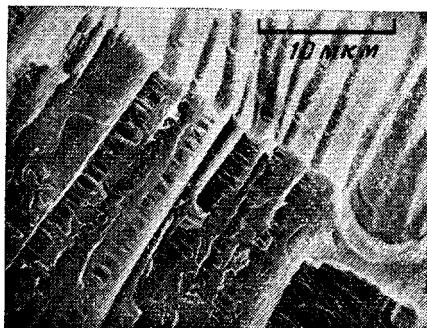


Рис. 3. Сканирующая электронная микрография образца ПЭТФ, растянутого в *n*-пропаноле и высущенного с фиксированными размерами

скопическое исследование образцов ПЭТФ, подвергнутых деформации в адсорбционно-активной среде с последующим ее удалением. Типичные результаты исследования представлены на рис. 3. Как видно, образцы содержат значительное количество внутренних микропустот, которые, однако, оказываются изолированными от окружающего пространства благодаря плотной упаковке сконденсировавших фибрилл в поверхностном слое. Подробное исследование не позволило обнаружить открытых пор или заметных нарушений в поверхностном слое микротрешин, образованном сконденсировавшими фибриллами полимера. Такого рода уникальная структура, которая фактически представляет собой внутренние микропоры, не сообщающиеся с окружающим пространством, придает полимеру весьма необычные свойства. Например, образцы ПЭТФ, растянутые на 100–150% в *n*-пропаноле и высушенные с фиксированными размерами, не тонут в воде, хотя плотность исходного ПЭТФ составляет 1,35–1,40 г/см³.

В чем же причина расхождений в значениях удельных поверхностей, определяемых из экспериментов по низкотемпературной адсорбции азота и адсорбции иода из водных растворов при комнатной температуре? Ранее [6] было отмечено, что при выдерживании образцов ПЭТФ в адсорбционно-активной среде происходит «пептизация» сконденсированного материала микротрешин. Полученные данные подтверждают этот вывод. Действительно, возможность адсорбции значительных количеств иода и его распространение по всему объему ПЭТФ возможна только в том случае, если произойдет пептизация поверхностного слоя микротрешин, структура которого была рассмотрена выше. В процессе «пептизации» фибриллы разобщаются и молекулы иода получают возможность проникнуть во внутренние микропустоты полимерного образца. Отсутствие такого рода «пептизации» при низкотемпературной адсорбции азота свидетельствует, видимо, о том, что для ее реализации необходима определенная активность адсорбционной среды и (или) достаточно высокая интенсивность колебательного броуновского движения элементов структуры микротрешин, которая оказывается подавленной в случае низких температур, при которых изучают адсорбцию азота (95К).

Наиболее ярко пептизация проявляется при изучении кинетики адсорбции. На рис. 4 представлены кинетические кривые адсорбции иода из водных растворов на образцах ПЭТФ, предварительно растянутых на

ботанных методов адсорбции из газовой фазы. С этой целью нами было проведено исследование низкотемпературной адсорбции азота. Однако оказалось, что для всех исследованных степеней удлинения удельные поверхности образцов ПЭТФ весьма малы и составляют 0,5–1 м²/г. Полученные значения значительно ниже величины удельной поверхности, определенной по данным адсорбции иода (рис. 2) из водных растворов (20–40 м²/г), хотя в этом случае значения удельной поверхности могут быть занижены из-за неучета адсорбции растворителя¹. Для выяснения причин этого расхождения было проведено электронно-микро-

¹ Величину адсорбции для молекулы иода считали равной 23,7 Å² [5].

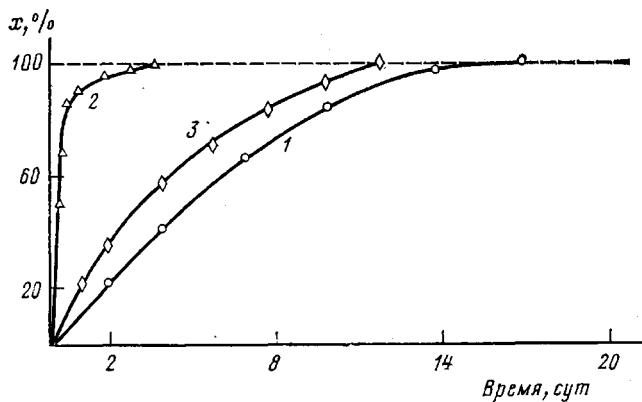


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции иода из воды на образцах ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле на 100%: 1 — образец высушен после растяжения в *n*-пропаноле; 2 — образец перенесен в раствор иода во влажном состоянии сразу же после растяжения в адсорбционно-активной среде; 3 — образец высушен после растяжения в *n*-пропаноле, затем выдержан в нем в течение двух недель и после этого перенесен в раствор иода. Величина x выражена в процентах от равновесного значения

100% в *n*-пропаноле. Как видно из рисунка (кривая 1), адсорбция на высушенном образце протекает во много раз медленнее, чем в случае невысущенных образцов. Видимо, скорость ее лимитируется скоростью пептизации элементов структуры микротрешин, о которой шла речь выше, в то время как в случае невысущенного образца она определяется в первую очередь скоростью диффузии иода в растворе (кривая 2).

Для проверки этого предположения образец ПЭТФ после растяжения и сушки помещали в *n*-пропанол на две недели, затем переносили в раствор иода и изучали кинетику адсорбции. Как видно из рис. 4 (кривая 3), в этом случае скорость адсорбции заметно возрастает (равновесное значение концентрации достигается через 12 суток вместо 17–18 в случае образца, не выдержанного в *n*-пропаноле). Представленные данные подтверждают предлагаемый механизм адсорбции и свидетельствуют об определенной подвижности структурных элементов микротрешин, что придает получаемым адсорбентам специфические свойства.

Полученные адсорбционные данные (рис. 2) свидетельствуют также о том, что процесс пептизации продолжается до одной и той же величины площади удельной поверхности независимо от того, в каких условиях проводили удаление адсорбционно-активной среды после деформации образца. Действительно, согласно данным малоуглового рентгеновского рассеивания (рис. 1) и электронной микроскопии, образцы, имеющие удлинения до 200% и полученные при высушивании с фиксированными размерами, содержат значительно больший объем пустот, чем образцы, высушенные в свободном состоянии и практически полностью восстановившие свои размеры. Об этом же свидетельствует и тот факт, что образцы, высушенные свободно, в отличие от образцов, высушенных с фиксированными размерами, тонут в воде. Несмотря на столь сильные различия в макроскопической структуре, величины адсорбции в обоих случаях оказываются одинаковыми. Этот факт свидетельствует о том, что фибриллы, образовавшиеся при растяжении полимера в адсорбционно-активной среде, не утрачивают своих свойств независимо от вида коагуляции, а также о том, что процесс пептизации проходит только до определенного уровня удельной межфазной поверхности, который, видимо, определяется активностью адсорбционно-активной среды (в данном случае активностью водных растворов иода). Этот вывод подтверждается тем фактом, что образцы, имеющие структуру, сконгулировавшую в процессе сушки, в отличие

от невысушенных образцов ПЭТФ совершенно не адсорбируют органический краситель родамин С из его водных растворов. По-видимому, растворы этого адсорбата не обладают достаточной поверхностной активностью, необходимой для осуществления пептизации элементов структуры микротреции, в связи с чем краситель не может проникать во внутренние поверхности и адсорбироваться на них.

Из представленных данных следует, что пептизация под действием водных растворов иода продолжается до весьма высоких значений удельной площади межфазной поверхности, сравнимой с площадью поверхности невысушенных образцов ПЭТФ. В связи с этим возникает вопрос об идентичности пептизированной структуры микротреции и структуры, полученной при вытяжке полимера в адсорбционно-активной среде без последующей сушки, т. е. об обратимости в термодинамическом смысле процесса пептизация — коагуляция. В связи с этим нами были проведены эксперименты по изучению десорбции. Для этого образцы ПЭТФ, деформированного в адсорбционно-активной среде, после сушки и адсорбции в растворах иода переносили в *n*-пропанол. Оказалось, что в отличие от невысушенных образцов, подробно рассмотренных ранее [1], в этом случае десорбция не наблюдается. Другими словами, образовавшаяся при пептизации структура микротреции не идентична их структуре, получаемой непосредственно при вытяжке ПЭТФ в адсорбционно-активной среде, т. е. самопроизвольный процесс пептизации полностью не восстанавливает исходную структуру полимера.

Этот результат можно объяснить, видимо, тем, что при пептизации молекулы иода придают подвижность сконгелировавшим фибрillам полимера, достаточную для его проникновения во внутренние полости образцов, однако недостаточную для полного восстановления исходных размеров микропор. В связи с этим размеры образующиеся при пептизации микропор оказываются существенно меньше, чем в нескоагулировавших образцах и соизмеримы с размерами молекул иода. Поэтому в последнем случае из-за перекрывания молекулярных силовых полей противоположных стенок микропор поддается десорбция из их объема [7], также как это наблюдалось ранее для образцов ПЭТФ, деформированных в адсорбционно-активной среде до высоких степеней растяжения [1].

Представленные выше экспериментальные данные подтверждают также и предложенный в работе [3] механизм больших обратимых деформаций полимеров, вытянутых в адсорбционно-активной среде. Напомним, что образцы ПЭТФ, высушенные в свободном состоянии перед экспериментами по адсорбции, претерпели значительную усадку [3]. Тем не менее, как мы видим, такие материалы обладают значительной межфазной поверхностью. Если бы усадка происходила по механизму, предложенному в работе Камбура и Коппа [8], путем утолщения отдельных фибрill под действием поверхностных сил, то это приводило бы к слиянию межфазных поверхностей и, следовательно, к уменьшению величины адсорбции. В то же время по предлагаемому нами механизму усадки путем изгиба и коагуляции гибких фибрillлярных элементов структуры их боковыми поверхностями должен образоваться довольно рыхлый каркас, прочность которого определяется некоторым числом коагуляционных узлов. Такие узлы легко разрушаются под действием поверхностно-активной среды, что должно приводить к пептизации высокопористой структуры и сопровождаться значительной адсорбцией, которую мы и наблюдаем в экспериментах.

Таким образом, представленный экспериментальный материал позволяет заключить, что при растяжении стеклообразного ПЭТФ в адсорбционно-активной среде образуется высокопористая структура, способная адсорбировать значительные количества веществ из их растворов. Такого рода структура способна к специфической коагуляции и пептизации и обладает целым рядом характеристических свойств.

Авторы выражают искреннюю признательность Г. Г. Муттику за измерение удельной поверхности адсорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. Структура и адсорбционные свойства стеклообразного полиэтилентерефталата, деформированного в адсорбционно-активной среде.— Высокомолек. соед., А, 1980, т. 22, № 12, с. 2727.
2. Kambour R. P. A review of crazing and fracture in thermoplastics.— J. Polymer Sci., Macromolec. Revs., 1973, v. 7, p. 1.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. О природе больших обратимых деформаций в стеклообразных полимерах.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
4. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Рентгеновская камера для получения рентгенограмм в больших и малых углах.— Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, с. 204.
5. Kipling J. J., Sherwood J. N., Scooter P. V. Adsorption of iodine from organic solvents by «graphitized» carbon blacks.— Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, N 494, p. 401.
6. Волынский А. Л., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Механические свойства стеклообразного полиэтилентерефталата, предварительно деформированного в адсорбционно-активных средах.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2461.
7. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970.
8. Kambour R. P., Kopp W. R. Cyclic stress-strain behavior of the dry polycarbonate craze.— J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, N 1, p. 183.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.II.1980

STRUCTURE AND ADSORPTION PROPERTIES OF HIGH-DISPERSE MATERIAL OF CRAZE IN GLASSY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Volynskii A. L., Loginov V. S., Bakeev N. F.

Summary

The processes of adsorption of iodine and organic dye rhodamine C from their aqueous solutions on samples of glassy PET strained in adsorption-active medium up to various elongation degrees have been studied. The capacity of these samples to adsorb the significant amount of iodine and the complete absence of rhodamine C adsorption were found. This effect is explained by the capacity of structural elements of craze to some particular type of Brownian motion and to the peptization under the action of adsorption-active medium.
