

3. В. И. Чапурин, С. Ш. Шапошник, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 3, 41.
4. Ф. М. Кадырмягова, С. М. Дивгун, Г. П. Боронина, В. А. Воскресенский, Сб. Полимерные строительные материалы, Казань, КХТИ, 1978, вып. 2, стр. 24.
5. Т. Э. Липатова, Сб. препринятов I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, ОИХФ, 1977, стр. 242.
6. В. П. Бакаева, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, Сб. Спектроскопия полимеров. «Наукова думка», 1968, стр. 143.
7. О. Е. Ольховик, Сб. Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976, стр. 92.
8. Т. И. Пономарева, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A20, 597, 1978.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
17.III.1980

УДК 541.64 : 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАХВАТА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СТРУКТУРУ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ ЕГО ДЕФОРМАЦИИ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

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

Ранее сообщалось [1], что при холодной вытяжке полимеров в адсорбционно-активных средах происходит включение низкомолекулярного компонента в структуру полимера. Это явление обусловлено особенностями структурных перестроек деформируемого в адсорбционно-активных средах полимера. На первых этапах растяжения в полимере возникает пористая структура, имеющая относительно большие поры (100–200 Å), заполненные окружающей жидкой средой. При дальнейшем растяжении происходит коллапс возникшей структуры, при котором резко уменьшается эффективный диаметр пор [2]. Видимо, это явление и обуславливает захват низкомолекулярных веществ в структуру полимера.

В данной работе на примере стеклообразного ПЭТФ рассмотрены основные особенности обнаруженного ранее [1] явления захвата низкомолекулярных веществ в полимер.

В работе использовали промышленную аморфную неориентированную пленку ПЭТФ. Образцы ПЭТФ в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 5×15 мм растягивали в жидких средах по методике, описанной в работе [3]. С целью измерения количества жидкости, заполняющей поры деформируемого полимера, образец после растяжения в соответствующей адсорбционно-активной среде тщательно протирали марлей, чтобы удалить слой жидкости, не включенной в поры, затем быстро переносили в сосуд с притертой пробкой и взвешивали. Таким образом находили весовую долю жидкости, включенной в поры полимера. В работе использовали реактивы марки х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

На рис. 1 представлена зависимость количества нормальных алифатических спиртов, в которых проводили деформацию ПЭТФ, включенных в пористую структуру полимера от степени его деформации в адсорбционно-активной среде. Необходимо иметь в виду, что количество жидкой среды, захваченной полимером при его деформации, характеризует суммарный объем пор возникающей высокодисперсной структуры. Хорошо видно, что во всех случаях количество захваченной адсорбционно-активной среды сначала растет, а затем, пройдя через максимум, уменьшается. Из полученных данных следует, что при растяжении полимера в адсорбционно-активной среде в нем непрерывно происходят структурные изменения. На начальных этапах растяжения количество включенной в структуру

полимера жидкости увеличивается в связи с возникновением и ростом микротрещин, заполняемых в этих условиях жидкостью. В области перехода полимера к более компактной структуре, рассмотренной ранее [2, 4], часть захваченного растворителя «выжимается» из объема пор. Другими словами, при высоких степенях деформации наблюдается известное явление синерезиса, характерное для многих коллоидных систем.

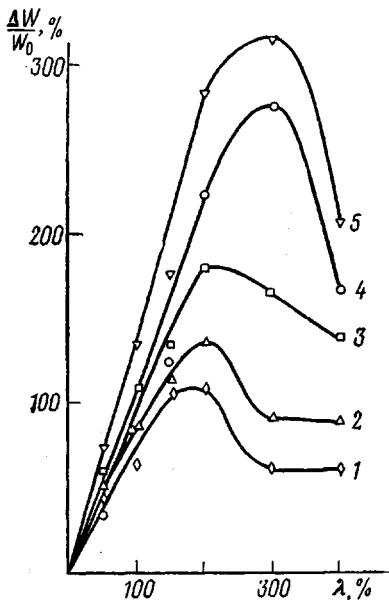


Рис. 1

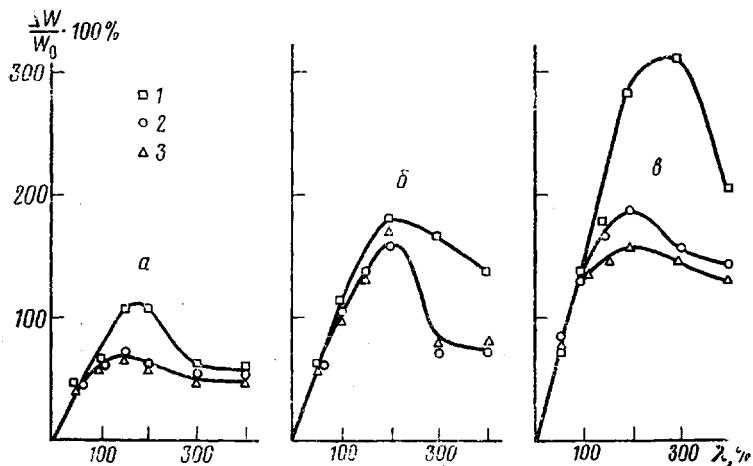


Рис. 2

Как известно [5], причина синерезиса заключается в том, что при гелобразовании между элементами структуры образуется сравнительно малое число контактов, не отвечающее предельно плотному состоянию системы. Затем в результате перегруппировки структурных элементов, обусловленной их тепловым движением, число контактов увеличивается, что неизбежно приводит к сжатию геля и выпрессовыванию из него дисперсионной среды. Из представленных данных следует, что обнаруженное явление синерезиса в рассматриваемых системах во многом определяется также транспортными свойствами адсорбционно-активной среды. Действие

вительно, на рис. 1 хорошо видно, что количество захваченной жидкости заметно увеличивается с ростом числа CH_2 -групп в молекуле спирта.

Еще одной характерной особенностью полученных данных является сдвиг перехода от рыхлой структуры к более компактной при деформации в сторону больших величин удлинения. Такая вытяжка представляет собой очень интересное явление. Например, растяжение ПЭТФ в *n*-деканоле до 300% происходит практически без боковой контракции образца, и вес захваченного растворителя более чем в 3 раза превышает вес исходного полимера, т. е. удлинение полимера достигается в основном за счет роста микропустот. Однако структура такого рода оказывается неустойчивой. Если растянутый до высоких удлинений в *n*-деканоле образец ПЭТФ оставить в зажимах и в адсорбционно-активной среде, то он и в стационарных условиях постепенно теряет захваченный растворитель, что приводит к заметной на глаз контракции поперечных размеров образца.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные, полученные следующим образом. ПЭТФ растягивали до необходимой степени удлинения в адсорбционно-активной среде, после чего растяжение прекращали и образцы выдерживали разное время в жидкой среде и в зажимах, а уже после этого, также как и ранее (рис. 1), находили весовую долю адсорбционно-активной среды, включенной в поры полимера. Хорошо видно, что во времени растворитель «ходит» из деформированного полимера, т. е. синерезис в таких системах происходит и в стационарных условиях. В результате этого максимум на кривых во всех случаях смещается в область 150–200%, т. е. к значениям деформаций, при которых в ПЭТФ обычно наблюдается переход от рыхлой структуры к компактной [2, 4]. Равновесные значения количеств захваченной жидкости, характеризующие суммарный объем пор полимера, заметно сближаются для различных членов гомологического ряда спиртов.

Представленные экспериментальные данные позволяют в существенной степени уточнить особенности процесса деформирования полимера в адсорбционно-активной среде. Роль жидкой среды и ее влияние на деформирование полимера оказывается двоякой. С одной стороны, адсорбционно-активная среда способствует развитию микротрещин, обладающих высокопористой специфической структурой, при деформации и, подчиняясь законам поверхностной диффузии и смачивания, а также в результате перепада давлений в возникающих пустотах микротрещин и в атмосфере, заполняет их. Очевидно, что адсорбционно-активная среда, заполнившая микротрещины, адсорбируется на высокоразвитой поверхности и стабилизирует их структуру. С другой стороны, как было показано ранее [4], такая структура становится неустойчивой при определенных степенях растяжения, и начинается коагуляция фибриллизованного материала микротрещин непосредственно в адсорбционно-активной среде. В рассматриваемых экспериментах коагуляция структуры микротрещин проявляется в выжимании растворителя из их объема, т. е. сопровождается известным явлением синерезиса. Потеря объема пустот означает сливание (контракцию), приводящее к уменьшению межфазной поверхности. Как следует из представленных данных, такого рода контракция во многом определяется кинетическими эффектами, сопровождающими деформацию полимера в адсорбционно-активной среде. Действительно, во всех исследованных случаях количество захваченной жидкой среды очень слабо зависит от ее природы и времени выдерживания при деформации до 50–100% (рис. 1 и 2), где, видимо, структура относительно устойчива и равновесна. При больших степенях растяжения выдерживание образцов в адсорбционно-активной среде приводит к заметному уменьшению суммарного объема пор. Наиболее сильно эти кинетические эффекты проявляются у высших гомологов, где (как, например, в случае *n*-деканола) образцы тягают в весе до 150% от веса сухого полимера за счет самопроизвольно

идущей во времени коагуляции высокопористой структуры полимера. Этого следовало ожидать, потому что скорость коагуляции высокопористой структуры полимера, происходящей непосредственно при его деформации в адсорбционно-активной среде, должна зависеть от скорости «выдавливания» данной жидкости из объема микротрешины. Естественно, что у более высоковязких сред этот процесс будет затруднен, что мы и наблюдаем в экспериментах (рис. 2). Равновесный суммарный объем пор в такой системе будет, видимо, зависеть также и от поверхностной активности жидкой среды. Как видно из представленных данных (рис. 2), эта характеристика несколько возрастает при переходе от низших гомологов

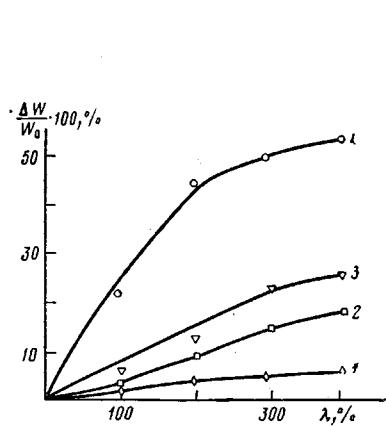


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительного количества алифатических спиртов, остающихся в образцах ПЭТФ, растянутых до различных степеней удлинения в метаноле (1), *n*-пропаноле (2), *n*-гексаноле (3) и *n*-деканоле (4), после высушивания в вакууме в течение двух недель

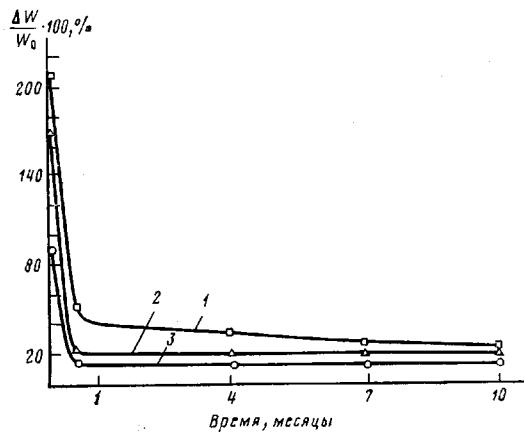


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость относительного количества *n*-деканола (1), *n*-гексанола (2) и *n*-пропанола (3) в образцах ПЭТФ, деформированных в соответствующих спиртах на 400%, от времени высушивания при комнатной температуре

к высшим, поскольку поверхностная активность алифатических спиртов возрастает с увеличением их углеводородного радикала [5].

Таким образом, представленные данные позволяют рассматривать процесс деформации полимера в адсорбционно-активной среде следующим образом. При деформации полимера происходит развитие высокопористой структуры полимера в результате образования микротрешин, стабилизируемых адсорбционно-активной средой. Однако по мере вытяжки увеличение подвижности структурных элементов микротрешин приводит к возможности их коагуляции непосредственно в этой среде. Стабилизирующее действие адсорбционно-активной среды заключается не только в понижении поверхностной энергии полимера, но также и в кинетических затруднениях, которые создают ее молекулы, разобщая в пространстве отдельные элементы структуры. Из представленных данных также следует, что структура полимера, возникающая при растяжении в адсорбционно-активной среде, оказывается весьма неравновесной; ей присущи значительные структурные перестройки, происходящие самопроизвольно во времени.

В описанных выше экспериментах была рассмотрена структура, образующаяся непосредственно при вытяжке полимера в адсорбционно-активной среде. Рассмотрим теперь структурные особенности материалов, возникающих при удалении адсорбционно-активной среды из получаемых при вытяжке материалов. С этой целью использованные в предыдущих экспериментах (рис. 1 и 2) образцы в течение двух недель высушивали в вакууме,

после чего снова находили весовую долю захваченного растворителя. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 3. Хорошо видно, что высушивание в вакууме позволяет эффективно удалить адсорбционно-активную среду из полимера, вытянутого до невысоких удлинений, т. е. до перехода полимера от рыхлой структуры к более компактной. Этот факт свидетельствует о том, что только при малых степенях удлинения поры в полимере эффективно сообщаются с окружающим пространством и достаточно велики, чтобы не препятствовать уходу жидких сред.

Как было показано ранее [2], переход от рыхлой структуры к компактной сопровождается резким уменьшением диаметра микропустот. Естественно, что это обстоятельство должно сильно затруднить удаление молекул адсорбционно-активной среды, заполнивших объем микротрещин на первых этапах растяжения. Очевидно, что чем больше молекулярные размеры этой среды, тем эффективнее будет происходить захват ее молекул в структуру полимера. На рис. 3 видно, что в случае *n*-деканола количество захваченного растворителя достигает 50–55% от веса исходного образца, в то время как для метанола оно не превышает 5%.

Необходимо отметить, что образцы ПЭТФ, деформированные в адсорбционно-активной среде до высоких удлинений, т. е. содержащие максимальные количества включенного низкомолекулярного компонента (рис. 3), оказываются весьма неустойчивыми, как и большинство типичных коллоидных систем. На рис. 4 представлена зависимость относительного количества жидких сред, включенных в структуру ПЭТФ в процессе его вытяжки на 400%, от времени высушивания полимера на воздухе. Хорошо видно, что описанный выше процесс синерезиса в таких системах продолжается в течение весьма длительных промежутков времени (до 6 месяцев). Тем не менее в полимере остается значительное количество несовместимой с ним (не вызывающей истинного объемного набухания) жидкости, включенной, видимо, во внутренние поры полимера, не сообщающиеся с окружающим пространством.

Таким образом, обнаруженное явление захвата молекул низкомолекулярных органических веществ в структуру полимера, деформируемого в адсорбционно-активной среде, обусловлено особенностями структурных перестроек при деформации. Эффективность такого захвата определяется соотношением размеров пор и молекулярных размеров адсорбционно-активной среды. «Запечатывание» низкомолекулярного вещества в структуру полимера обусловлено коллапсом фибрillлярной структуры микротрещин при высоких степенях вытяжки, в результате чего происходит образование внутренних микропустот столь малых размеров, что это приводит к механическому захвату несовместимого с полимером низкомолекулярного компонента. Действительно, полимер, содержащий более 20 вес.% низкомолекулярного жидкого компонента, сохраняет высокие механические показатели, характерные для стеклообразного состояния, в то время как в случае совместимых компонентов такую систему следовало бы рассматривать как концентрированный раствор полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Волынский, В. С. Логинов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., *B22*, 484, 1980.
2. А. Л. Волынский, В. С. Логинов, Н. А. Платэ, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., *A22*, 2727, 1980.
3. А. Л. Волынский, В. Д. Смирнов, Р. Н. Сточес, В. И. Герасимов, А. Г. Александров, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., *A18*, 990, 1976.
4. А. Л. Волынский, А. Г. Александров, Т. Е. Гроховская, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., *A18*, 2114, 1976.
5. С. С. Волоцкий, Курс коллоидной химии, «Химия», 1976.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19.III.1980