

УДК 541.64:532.77:539.3

ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ФОРМОВАНИЯ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ НА ИХ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ

Курбаналиев М.К., Дустов И.К., Малкин А.Я.

Исследовано изменение долговечности, субмикропористости и плотности полимерных пленок, полученных из растворов в разных растворителях. Эти характеристики определяются «качеством» растворителя по отношению к исследованным полимерам. Установлена корреляция между размерами субмикропор, плотностью и долговечностью пленок. При варьировании природы растворителя долговечность полученных из них пленок изменяется от 3 до 9 десятичных порядков.

Взаимодействие полимера с растворителем носит сложный характер и отличается длительностью достижения равновесного состояния. При этом структурные перестройки, приводящие к изменению поведения раствора, могут продолжаться гораздо дольше, нежели наблюдаемая релаксация механических напряжений. Поэтому те изменения, которые были привнесены взаимодействием полимера с растворителем, долгое (иногда практически неограниченное) время сохраняются в полимере. Это приводит к изменению свойств материала в зависимости от его предыстории. Сказанное относится не только к кристаллическим, но и (что особенно важно) к аморфным полимерам. В общем смысле это есть проявление процессов структурообразования в пределах аморфного состояния, о чем много пишут [1] в научной литературе начиная с 1957 г. [2]. Если не считать не всегда однозначно трактуемых структурных исследований аморфных полимеров, то явная зависимость их свойств от предыстории является наиболее наглядным (хотя и косвенным) доказательством возможности существования различных структурных форм аморфного полимера.

В настоящее время известен ряд направлений исследования зависимости аморфных полимеров от их предыстории. Наибольший интерес представляют те из них, в которых предысторию варьировали изменением характера взаимодействия полимера с растворителем. Так, в работе [3] была обнаружена зависимость долговечности полимера от природы растворителя, из которого был выделен образец. Затем (см., например, [4]) было показано, что вязкость расплава в очень сильной степени зависит от концентрации исходного раствора. Наконец, совсем недавно было продемонстрировано, что деформационная податливость расплава ПС зависит от предыстории образца, причем образцы получали лиофильной сушкой из растворов различной концентрации [5].

Таким образом, существуют разнообразные экспериментальные данные, которые убедительно демонстрируют, что образцы одного и того же аморфного полимера могут обладать существенно различными механическими свойствами, причем фактором, регулирующим эти свойства, является предыстория взаимодействия растворителя с полимером.

В этой связи была выполнена настоящая работа, в которой проводится систематическое исследование одного из основных эффектов, относящихся к данному вопросу — влиянию предыстории взаимодействия растворителя с полимером на долговечность аморфных полимеров после их выделения из раствора.

В качестве объектов исследования использовали широко распространенные аморфные полимеры с различной жесткостью цепи: частично омыленную триацетат-целлюлозу (ТАЦ) с ацетильным числом 60,3% и $M_w=7,8 \cdot 10^4$; ПВХ с $M_w=7,6 \cdot 10^4$ и ПММА с $M_w=1,3 \cdot 10^5$. Молекулярные массы исследованных полимеров определяли по

характеристической вязкости их разбавленных растворов при 25°. При обсуждении экспериментальных данных будут использоваться также ранее опубликованные данные [6], относящиеся к диацетату целлюлозы. Подробности, касающиеся этого полимера, а также растворителей для него, изложены в работе [6].

В качестве растворителей применяли органические жидкости, перечень которых представлен в таблице. Эти растворители различались по их термодинамическому сродству к полимеру. Все растворители очищали по известным методикам до совпадения контролируемых показателей с табличными данными ($T_{кип}$ до $\pm 0,01^\circ$ и коэффициент рефракции до $\pm 1 \cdot 10^{-3}$). Растворяющую способность («качество») растворителей к полимерам оценивали по значениям характеристической вязкости $[\eta]$ при 25°.

Значения величин, характеризующих прочностные свойства ТАЦ, ПВХ и ПММА-пленок, полученных из их растворов в разных растворителях

Полимер	Растворители	U_0 , кДж/моль	γ , кДж/моль·МПа	a , Å	$d \cdot 10^3$, кг/м³
ТАЦ	Хлороформ	192	0,78	80	1,314
	Муравьиная кислота	184	0,83	155	1,304
	Уксусная кислота	188	1,03	270	1,273
	ДМСО	184	1,01	—	1,265
	Диоксан	180	1,16	270	1,254
	ДМФ	180	1,16	—	1,250
ПВХ	ДМФ	134	0,56	—	1,341
	Метилэтилкетон	134	0,64	—	1,315
	Циклогексанон	134	0,75	—	1,280
	Дихлорэтан	134	0,84	—	1,274
	Диоксан	134	0,99	—	1,270
ПММА	Этилацетат	125	0,75	—	—
	Дихлорэтан	125	0,89	—	—
	Бензол	125	0,99	—	—
	Диоксан	125	1,06	—	—

Пленки отливали из предварительно отфильтрованных растворов на подложку, изготовленную из полированного силикатного стекла. Испарение растворителя происходило в воздушном термостате при 25° таким образом, что длительность процесса, необходимая для уменьшения концентрации в пленке до 15–20%, составляла ~2 сут. Дальнейшую сушку проводили в вакуумном шкафу, повышая температуру ступенчато через 20° до достижения 100°. При каждой температуре пленку выдерживали до постоянного веса. Количество оставшегося растворителя контролировали по потере веса контрольного раствора, приготовленного в бюксах с точной навеской полимера, взвешенного на аналитических весах, а также методами ИК- и массспектрометрии до исчезновения следов присутствия растворителей в пленках.

Образцы в форме двойной лопатки вырубали из пленок. Использование образцов такой формы обеспечивало однородность деформации рабочей части, длина которой составляла 22, а ширина 2,4 мм. Разброс по толщине рабочей части образца допускался до 1,5 мкм при общей толщине 50–60 мкм, измеренной оптиметром типа ИКВ-3. Такой допуск разброса вызывал изменения напряжения, не превышающие 2%.

Для исключения влияния влажности воздуха на результаты измерения долговечности опыты проводили в закрытой камере над хлористым кальцием. Температуру в камере поддерживали постоянной с точностью до $\pm 1^\circ$.

Измерения долговечности проводили на рычажных машинах с нагружением с помощью так называемой «улитки», что обеспечивает постоянство напряжения при растяжении образцов. Максимальные разрывные деформации во всех исследованных случаях не превышали 40%. Точки на графиках являются результатом усреднения 5–10 повторных измерений. Результаты такого усреднения удовлетворительно совпадали с прямой, построенной методом наименьших квадратов по данным 50–70 измерений. В худшем случае разброс индивидуальных измерений значений долговечности не превышал ± 1 десятичного порядка.

Плотность пленочных образцов измеряли пикнометрическим методом в среде жидкостей, инертных по отношению к исследованным полимерам. Для оценки субмикропористости пленочных образцов использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния, подробно описанный в работе [7].

Основные результаты измерений долговечности τ пленок, отлитых из разных растворов ТАЦ, ПВХ и ПММА, представлены на рис. 1. Как видно, зависимости $\lg \tau$ от напряжения σ для каждого полимера и серии использованных растворителей выражаются семейством прямых с разными наклонами, сходящимися при далекой экстраполяции (не показанной

на рис. 1) на оси ординат при $\sigma=0$. Они описываются уравнением $\tau = -Ae^{-\alpha\sigma}$, где A и α – постоянные, характеризующие прочностные свойства материала.

Полученные данные показывают, что природа растворителя в значительной степени влияет на положение построенной прямой, т. е. в конечном счете на долговечность материала. Так, например, в крайнем и наиболее ярком примере: при варьировании природы растворителя долговечность ТАЦ-пленок изменяется на 8–9 десятичных порядков (долговечность пленок диацетатцеллюлозы (ДАЦ) на 10 десятичных порядков [6]) при $\sigma=100$ МПа. Для ПВХ это изменение составляет 5 десятичных порядков ($\sigma=60$ МПа), и для ПММА при $\sigma=50$ МПа – 2,5 десятичных порядка. Для исследованных полимеров наименьшая долговечность наблюдается у образцов, отлитых из диоксановых растворов.

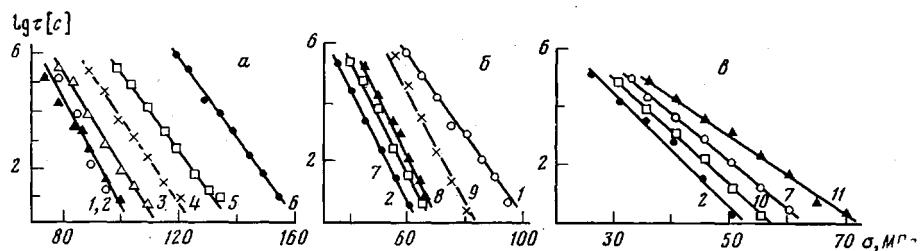


Рис. 1. Зависимость логарифма долговечности от разрывного напряжения для пленок ТАЦ (a), ПВХ (б) и ПММА (в), отлитых из растворов в разных растворителях: 1 – ДМФ, 2 – диоксан, 3 – ДМСО, 4 – уксусная кислота, 5 – муравьинная кислота, 6 – хлороформ, 7 – дихлорэтан, 8 – циклогексанон, 9 – метилэтилкетон, 10 – бензол, 11 – этилацетат; 293 К

Наибольшие значения долговечности имеют место при формировании ТАЦ из раствора в хлороформе, ПВХ – из диметилформамидного, а ПММА – из этилацетатного растворов. Во всех случаях в таком же порядке изменяются разрывные деформации пленок.

В связи с общей задачей работы представляет также интерес установить корреляцию между природой растворителя и долговечностью пленок, предварительно (до измерений долговечности) подвергавшихся ориентационной вытяжке. Эти исследования были проведены выборочно для наиболее характерных систем: для ТАЦ-пленок, полученных из растворов в хлороформе, в ледяной уксусной кислоте и в диоксане, и для ПММА-пленок, осажденных из растворов в этилацетате и диоксане. Ранее [6] такое исследование было проведено и для диацетатцеллюлозных пленок, отлитых из растворов в ДМФ, диоксане и в циклогексаноне.

Результаты измерения долговечности пленок, предварительно растянутых на 50%, представлены на рис. 2. Видно, что порядок расположения прямых $\lg \tau - \sigma$ остается таким же, как до вытяжки. Более того, из сравнения рис. 1 и 2 следует, что ориентационная вытяжка усиливает влияние растворителя на долговечность и на прочность материала. Так, если до вытяжки значения прочности ТАЦ в крайних случаях при $\tau=10$ с различались на 60 МПа, то после вытяжки это различие возросло до 100 МПа, а для диацетатцеллюлозы с 40 до 76 МПа. Однако для ПММА влияние растворителя на прочность и долговечность до и после вытяжки оказывается незначительно.

Рассмотрим количественную сторону полученных результатов. Наиболее важным заключением здесь является то, что предэкспонента A в формуле для долговечности во всех исследованных полимерах остается практически независимой от природы растворителя, что позволяет трактовать ее, как это обычно делается, в терминах молекулярно-кинетической концепции долговечности [8, 9]. В то же время основные и весьма сильные изменения наблюдаются для значений параметра α , который отражает влияние структуры полимера на его долговечность.

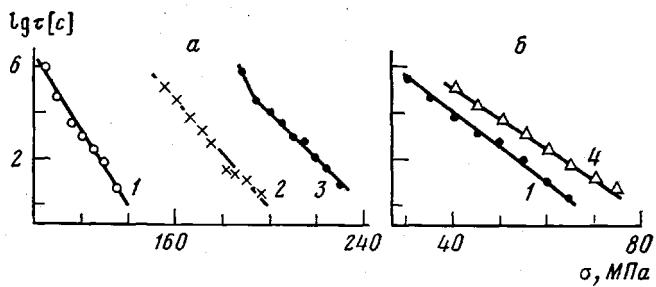


Рис. 2. Зависимость логарифма долговечности от разрывного напряжения для предварительно ориентированных ($l/l_0=1,5$) пленок ТАЦ (а) и ПММА (б), отлитых из растворов в разных растворителях: 1 – диоксан, 2 – уксусная кислота, 3 – хлороформ, 4 – этилацетат; $T=293$ К

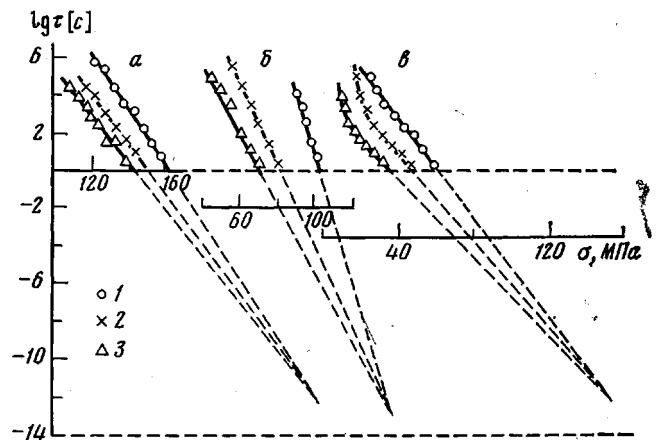


Рис. 3. Температурно-силовая зависимость долговечности пленок ТАЦ (а), ПВХ (б) и ПММА (в), полученных из растворов в хлороформе (а), метилэтилкетоне (б) и в бензole (в). а: 1 – 293, 2 – 323, 3 – 373 К; б: 1 – 248, 2 – 293, 3 – 313 К; в: 1 – 293, 2 – 313, 3 – 333 К

Для дальнейшего обсуждения полученных результатов были определены значения энергии активации процесса разрушения U при различных напряжениях, которые находили по наклону зависимости $\tau(T)$ в аррениусовых координатах. Соответствующие экспериментальные результаты выборочно представлены на рис. 3. Как видно, зависимости $\tau(\sigma, T)$ изображаются веерообразным семейством прямых, которые при экстраполяции сходятся в одной точке – полюсе, соответствующем $\tau_0 \approx 10^{-12}–10^{-13}$ с.

Температурная зависимость долговечности при разных $\sigma=\text{const}$ также выражается семейством прямых, при экстраполяции которых образуется «полюс» при $\tau_0=10^{-12}–10^{-13}$ с (рис. 4). Этот «полюс» не лежит на оси $T^{-1}=0$, а смешен по оси абсцисс на величину T_n^{-1} . Следовательно, зависимость $\tau(\sigma, T)$ для изученных полимеров описывается уравнением

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_0 - \gamma' \sigma}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right) \right], \quad (1)$$

где $1/T_n$ – новая константа, учитывающая смещение «полюса» на зависимости $\lg \tau(T^{-1})$, а E_0 и γ' – константы, входящие в уравнение (1) и, естественно, не совпадающие с величинами энергии активации U_0 и структурно-чувствительного коэффициента γ в обычной формуле вида

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT} \right) \quad (2)$$

Полученные данные показывают, что T_n не есть константа для данного полимера и ее величина зависит от предыстории получения материала. При этом экспериментальные результаты позволяют установить определенную тенденцию в изменении T_n : значение T_n^{-1} тем больше, чем хуже прочностные характеристики материала.

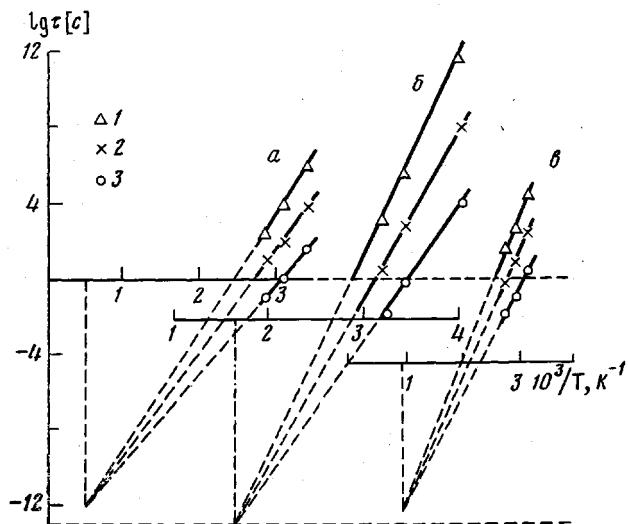


Рис. 4. Зависимость логарифма долговечности от обратной температуры для пленок ТАЦ (а), ПВХ (б) и ПММА (в), полученных из растворов в хлороформе (а), метил-этилкетоне (б) и в бензоле (в). а: 1 – 120, 2 – 135, 3 – 150 МПа; б: 1 – 50, 2 – 70, 3 – 90 МПа; в: 1 – 30, 2 – 45, 3 – 60 МПа

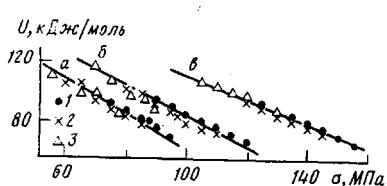


Рис. 5

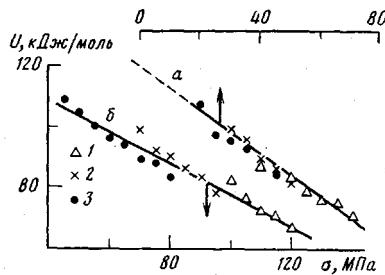


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость энергии активации процесса разрушения от разрывного напряжения для пленок ТАЦ, полученных из растворов в диоксане (а), уксусной кислоте (б) и в хлороформе (в) при 293 (1), 323 (2) и 373 К (3)

Рис. 6. Зависимость энергии активации процесса разрушения от разрывного напряжения для пленок ПВХ (а) и ПММА (б). а: 1 – 248, 2 – 293, 3 – 313 К; б: 1 – 293, 2 – 313, 3 – 333 К

При трактовке полученных результатов с точки зрения обсуждаемого механизма разрушения полимеров принципиально важным является определение энергии активации процесса разрушения U_0 . Как уже указывалось выше, энергия активации по смыслу введения этого понятия, представляет собой тангенс угла наклона зависимости $\lg \tau$ от T^{-1} , если она прямолинейна, т. е. величину U_0 , входящую в формулу (2). Вместе с тем можно определить также эмпирический параметр E_0 , входящий в формулу (1), что полезно для количественного описания обсуждаемых экспериментальных данных.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости энергии активации U от σ . Как видно, эта зависимость оказывается линейной и все прямые для каждого полимера сходятся к одному значению U_0 , т. е. к начальной энергии активации (в пределах точности определения U_0 составляет до ± 10 кДж/моль). Значения U_0 для исследования полимеров следующие:

Полимер	ТАЦ	ДАЦ	ПВХ	ПММА
U_0 , кДж/моль	185	167	130	125
U_t , кДж/моль	188	163	133	125

Как видно из приведенных данных, значения U_0 согласуются с величинами энергии термодеструкции U_t соответствующих полимеров, что

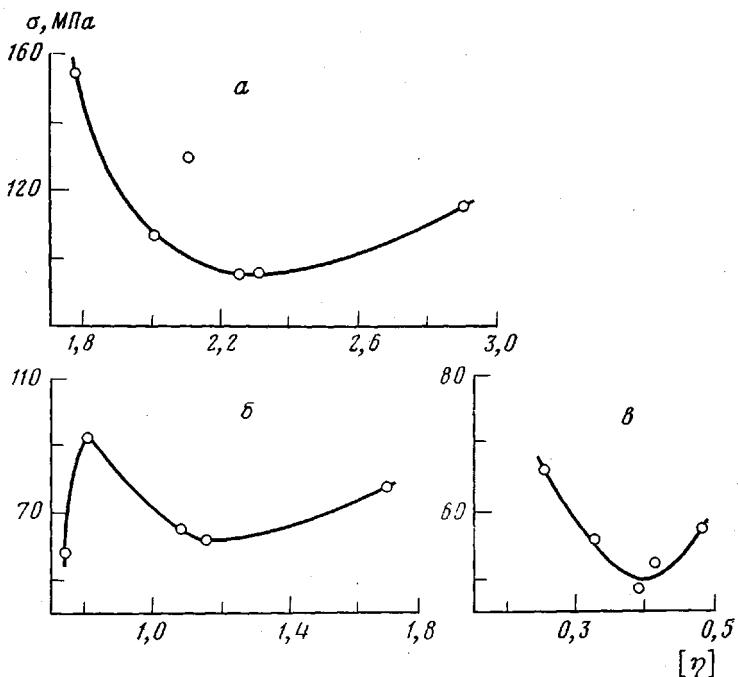


Рис. 7. Зависимость прочности пленок, отлитых из растворов в разных растворителях, от величины характеристической вязкости для ТАЦ (а), ПВХ (б) и ПММА (в) при 293 К

коррелирует с основной физической идеей термофлуктуационной теории прочности [8].

В то же время значения E_0 , определенные по формуле (1), составляют величины порядка 242, 210 кДж/моль для ТАЦ и ДАЦ и 418 и 188 кДж/моль для ПВХ и ПММА соответственно. При этом они в существенной степени зависят от природы растворителя. Поэтому к значениям E_0 вряд ли имеет смысл подходить иначе, чем к эмпирическим константам, пригодным для количественного описания экспериментальных данных, но не имеющим очевидного физического смысла.

Для установления корреляции между долговечностью полимеров и характером взаимодействия полимер — растворитель наибольший интерес представляет оценка значений параметра γ в формуле (2), имеющего смысл основной величины, чувствительной к структуре полимера. В исследованных случаях для ТАЦ γ изменяется от 0,78 до 1,16 кДж/моль · МПа, т. е. почти на 70%, а для ПВХ от 0,64 до 0,99 кДж/моль · МПа.

Рассмотрим вопрос о возможных формах корреляции прочности (в терминах σ или параметра γ) и качества растворителя. Опубликованные данные по этому поводу неоднозначны. В большинстве случаев [3, 9, 10] наблюдалось возрастание долговечности или прочности по мере ухудшения растворимости полимера, а в работах [11, 12] показано, наоборот, что прочность возрастает, если использовать «хорошие» растворители. Это противоречие, однако, устраивается, если принять, что в действительности изменение прочности в зависимости от «качества» растворителя, носит экстремальный характер, что ранее было показано для ДАЦ [6]. Этот результат имеет общее значение, как показано на рис. 7, где в качестве величины, характеризующей качество растворителя, выбран параметр $[\eta]$. Для ТАЦ и ПВХ с ухудшением растворимости долговечность пленок сначала возрастает, а затем уменьшается, т. е. изменяется по кривой с максимумом. Для более гибкоцепного ПММА изменение долговечности происходит по кривой с минимумом.

Возможным объяснением экстремального хода данных на рис. 7 является то, что при использовании худшего растворителя, где контакты полимер — полимер более вероятны, чем полимер — растворитель, получаются пленки с более упорядоченной структурой и повышенной долговеч-

нностью. Однако при чрезмерном ухудшении растворимости система приближается к фазовому макрослоению, возникают гетерогенные области. Пленка, отлитая из этого раствора, обладает низкой прочностью. Применение хорошего растворителя приводит к интенсивному разрушению контактов (узлов) флюктуационной сетки зацепления. Пленка, сформированная из такого раствора, не обладает достаточно организованной структурой и долговечностью.

Прямые структурные исследования образцов, полученных из растворов в разных растворителях, весьма затруднительны, так как все изученные полимеры в основном аморфные. Однако полезным является использование методики [7] для оценки субмикропористости образцов по малогловому рентгеновскому рассеянию.

Результаты исследования микроструктуры (т. е. размеров микропор a) и измерения плотности d пленок представлены в таблице, из которой следует, что для пленки, отлитой из раствора ТАЦ в хлороформе, характерна мелкопористая структура со средними размерами пор $\sim 80 \text{ \AA}$, а в пленке, полученной из раствора в диоксане, образуются более крупные поры с размерами 270 \AA . Из таблицы также видно, что наблюдается корреляции между размерами субмикропор, плотностью, параметром γ и долговечностью пленок. Чем меньше размеры пор, тем меньше значение γ , большее долговечность и плотность пленок. Корреляция между долговечностью и плотностью пленок имеет место как для ПВХ, так и для пленок из ДАЦ:

Таким образом, исследование структуры и прочностных свойств пленок с различной предысторией формования показывает, что в зависимости от природы взаимодействия в системе полимер — растворитель может происходить существенное изменение долговечности, субмикропористости и макроплотности пленок, полученных из растворов. При этом фундаментальные параметры τ_0 и U_0 , входящие в уравнение долговечности Журкова, остаются неизменными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иех Г. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2433.
2. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, вып. 2, с. 131.
3. Курбаналиев М. К., Тагер А. А., Древаль В. Е. Механика полимеров, 1968, № 2, с. 358.
4. Andrianova G. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 1, p. 95.
5. Plazec D. I., Raghupathi N., O'Rourke V. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 8, p. 1837.
6. Курбаналиев М. К., Тагер А. А., Нарзуллаев Б. Н., Расулов Н. С., Дустов И. К., Древаль В. Е., Аникеева А. А. Механика полимеров, 1973, № 2, с. 360.
7. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
8. Журков С. Н. Вестник АН СССР, 1968, т. 3, с. 46.
9. Крохина Л. С., Кулезнев В. Н., Лючова Л. Р., Глаголев В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 663.
10. Ботвинник Г. О., Тагер А. А., Древаль В. Е. В кн.: Химия и технология целлюлозы. Владимир, 1971, с. 146.
11. Зубов П. И., Воронков В. А., Сухарева Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 2, с. 92.
12. Зверев М. П., Зубов П. И., Баращ А. Н., Никонорова Л. П., Иванова Л. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 511.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина
Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
13.IV.1981

INFLUENCE OF PREHISTORY OF FORMATION
OF FILMS FROM SOLUTIONS ON THEIR DURABILITY
*Kurbanaliev M. K., *Dustov I. K., Malkin A. Ya.*

Summary

The change of durability, submicroporosity and density of polymer films prepared from solutions in various solvents has been studied. These characteristics were shown to depend on the quality of the solvent toward the polymers under study. The correlation between dimensions of micropores, density and durability of films was found. The variation of the nature of the solvent is accompanied by the change of durability of films prepared from them from three up to nine orders.