

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ СРЕД
НА ДЕФОРМАЦИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

*Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В.,
Бакеев Н. Ф.*

Исследованы процессы растяжения пленок полизтилена высокой плотности и изотактического полипропилена в жидкостях средах, вызывающих их набухание. Деформация кристаллических полиолефинов в указанных условиях в значительной степени определяется ростом специфических микротрецин. Присутствие пластифицируемых сред приводит к заметному снижению предела вынужденной эластичности и напряжения стационарного развития деформации. Изменение механических характеристик полизтилена и полипропилена в этих условиях определяется как пластифицирующим действием жидкости, так и способностью среды снижать поверхностную энергию полимера.

Деформирование полимеров в жидкостных средах является предметом многочисленных исследований [1–5]. Интерес к этому обусловлен в первую очередь тем, что эксплуатация полимерных изделий практически всегда протекает в окружении разного рода сред, из которых некоторые способны резко изменять весь комплекс физико-механических свойств полимера. Несмотря на большое число работ, механизм действия жидкостных сред на полимеры до конца еще не выяснен. Большинство исследователей видят проявление их действия в развитии в материале специфических микротрешин [3], что объясняют главным образом локальной пластификацией полимера или понижением его поверхностной энергии [3, 4]. Следует отметить, что исследования такого рода ограничивались в основном стеклообразными полимерами. Кристаллические полимеры в этом плане практически не исследованы. В работе [6] приведено изменение механических характеристик кристаллического ПП при его деформировании в контакте с водными растворами алифатических спиртов — жидкостями, практически не вызывающими набухания полимера. Было показано, что изменение механических характеристик кристаллического полимера (предела вынужденной эластичности и напряжения стационарного развития деформации) при его деформировании в контакте с водными растворами алифатических спиртов подчиняется известному правилу Дюкло — Траубе, т. е. имеет адсорбционную природу. В данной работе исследовано влияние жидкостных сред, способных вызывать значительное набухание кристаллических полимеров (в дальнейшем такие среды мы будем называть пластифицирующими), на процессы их деформирования.

В работе использовали пленки изотактического ПП и ПЭ высокой плотности. Пленки ПП толщиной 100–200 мкм получали формованием из расплава (температура расплава 200°, температура, при которой осуществляли кристаллизацию, 0°) с последующим отжигом при 150° в течение 3 ч. Пленки ПЭ толщиной 100–200 мкм получали формированием из расплава (температура расплава 160°, температура, при которой осуществляли кристаллизацию, 20°). Деформирование полимеров в контакте с жидкостными средами проводили с помощью динамометра, конструкция которого описана в работе [7]. Образцы для механических испытаний готовили в виде лопаток с длиной рабочей части 10 мм и шириной 4,6 мм. В качестве жидкостных сред, в которых проводили деформирование полимеров, использовали низкомолекулярные вещества, вызывающие набухание ПЭ и ПП: гептан, додекан, четыреххлористый углерод, дигидрофталат. Величина сорбции гептана, додекана, четыреххлористого углерода в ПП составляет при 20° 10; 8,3 и 15,0 г на 100 г полимера соответственно и при 60° — 29, 24 и 43 г на 100 г полимера. Величина сорбции гептана, додекана, четыреххлористого углерода в ПЭ составляет 5,7; 5,0; 7,4 г на 100 г полимера соответственно. Малоугловые рентгенограммы ориентированных в жидкостной среде образцов были получены с использованием точечной коллимации (диаметр отверстия 200 мкм) на установке, описанной в работе [8]. Величину усадки после

деформирования полимера в жидкой среде рассчитывали по формуле $(l' - l'') / (l' - l_0) \cdot 100\%$, где l_0 — исходная длина образца полимера, l' — длина образца полимера после его деформирования до определенной степени удлинения, l'' — длина образца после его усадки. В кристаллических полимерах при их растяжении в жидкых пластифицирующих средах возникают микротрешины. Уровень напряжений, при котором происходит зарождение микротреции, определяли следующим образом: образцы деформировали в жидкой пластифицирующей среде до определенной степени удлинения, промывали ацетоном, а затем высушивали в изометрических условиях; после испарения ацетона образцы, если в них возникли микротрешины, становятся молочно-белыми из-за наличия микропустот, интенсивно рассеивающих свет. Напряжение зарождения микротреции определяли, отмечая появление опалесценции в образцах полимеров, приготовленных описанным выше способом.

На рис. 1 представлены изотермы деформации образцов ПП и ПЭ на воздухе (кривые 1) и в пластифицирующей жидкой среде — додекане (кривые 4). Растяжение в этом случае проводили сразу же после приве-

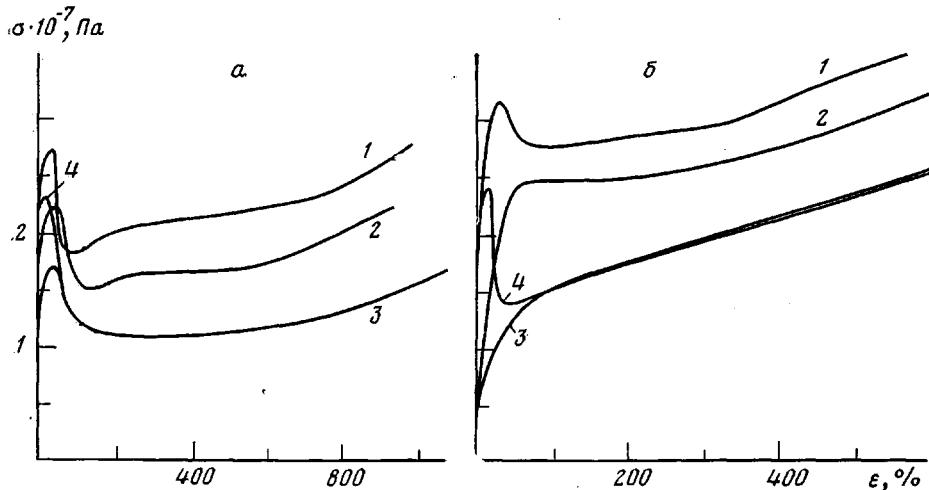


Рис. 1. Изотермы деформации образцов ПЭ (а) и ПП (б) на воздухе (1), на воздухе после предварительного набухания в додекане (2), в контакте с додеканом после предварительного набухания в этой же жидкости (3) и в контакте с додеканом сразу после приведения полимера в контакт с жидкой средой (4)

дения полимера в контакт с жидкой средой. Как видно из рис. 1, при вытяжке ПЭ и ПП в контакте с додеканом происходит снижение предела вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вн}}$ и напряжения стационарного развития деформации σ_c . Можно предположить, что наблюдаемое снижение этих характеристик полимеров обусловлено их набуханием в жидкой среде. Как известно, наличие неупорядоченных областей в кристаллическом полимере обуславливает его способность ограниченно набухать в низкомолекулярных жидкостях. (Величина равновесного набухания кристаллического полимера в низкомолекулярной жидкости определяется в первую очередь средством пластифицирующего компонента, а также степенью кристалличности полимера [9].) Это приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в неупорядоченных областях и, как следствие этого, к снижению $\sigma_{\text{вн}}$ и σ_c кристаллического полимера. Действительно, как видно из рис. 1, значения $\sigma_{\text{вн}}$ и σ_c образцов ПЭ и ПП, набухших предварительно до равновесия в додекане (кривые 2) и деформируемых на воздухе, меньше соответствующих характеристик исходных полимеров. В то же время оказалось, что вытяжка предварительно набухших в додекане полимеров в контакте с этой же средой приводит к дополнительному снижению $\sigma_{\text{вн}}$ и σ_c (кривые 3) по сравнению с предварительно пластифицированными образцами, деформируемыми на воздухе. Поэтому можно полагать, что эффект снижения $\sigma_{\text{вн}}$ и σ_c кристаллических полимеров при их вытяжке в контакте с жидкими средами обусловлен не только пластифицирующим действием среды, но и понижением межфазной поверхностной энергии полимера.

Для проверки этого предположения интересно было бы сопоставить закономерности развития деформации предварительно пластифицированных образцов па воздухе и в жидкых средах. Кристаллические полимеры, как набухшие предварительно в жидкой среде, так и не содержащие низкомолекулярного компонента, как правило, деформируются на воздухе с образованием шейки. Образцы же ПП, предварительно пластифицированные додеканом, при небольших скоростях растяжения на воздухе деформируются однородно без образования шейки. В то же время при вытяжке кристаллических полимеров в контакте с жидкой средой у образцов не наблюдали тенденции к сужению и деформация проходила без существенного уменьшения поперечного сечения образца. Для выяснения механизма деформации были проведены измерения количества низкомолекулярного

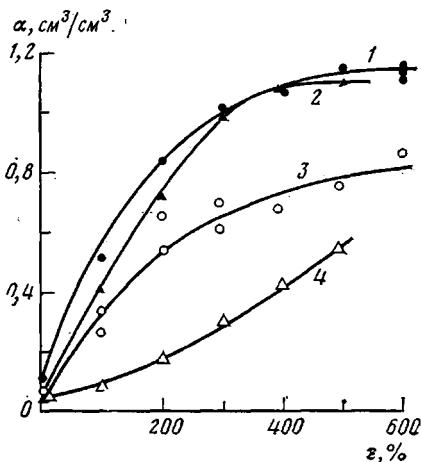


Рис. 2

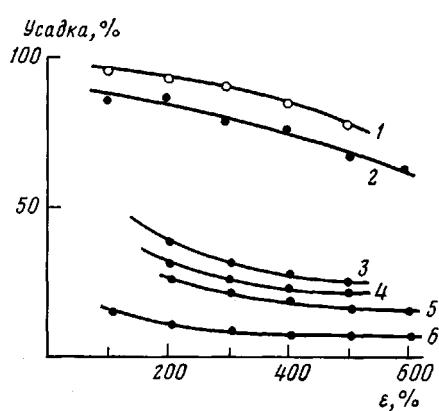


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость количества сорбируемого ПП и ПЭ низкомолекулярного компонента α от величины относительной деформации полимеров в жидких средах: растяжение ПП в додекане при 25° (1), ПП в дигидрофталате при 90° (2), ПЭ в додекане при 25° (3), ПП после деформирования в дигидрофталате при 90° и последующей усадки полимера (4)

Рис. 4. Зависимости усадки от величины относительной деформации ПП (1) и ПЭ (2) в додекане, ПП (3) и ПЭ (5) на воздухе после предварительного набухания в додекане, ПП (4) и ПЭ (6) на воздухе

компоненты, сорбируемого кристаллическим полимером в процессе его вытяжки в жидких средах. На рис. 2 представлены зависимости количества сорбируемого полимерами низкомолекулярного компонента от величины относительной деформации полимеров в додекане при 20° , а также аналогичная зависимость для ПП, растягиваемого в дигидрофталате при 90° . Как видно, ПЭ и ПП способны сорбировать значительное количество низкомолекулярного компонента в процессе вытяжки полимеров в контакте с жидкими пластифицирующими средами (более 1 см^3 жидкости на 1 см^3 полимера). Эта величина на $1\text{--}1.5$ порядка превышает количество низкомолекулярного компонента, сорбируемого полимером в ненапряженном состоянии. Однако из литературных данных известно, что вытяжка кристаллических полимеров в отсутствие контакта с жидкой средой приводит к уменьшению величины его сорбционной емкости [9]. Можно поэтому полагать, что в процессе деформирования ПП и ПЭ в жидкой среде в них возникают и развиваются микротрешины, которые заполняются низкомолекулярным компонентом. Количество сорбируемого полимером в процессе вытяжки низкомолекулярного компонента за вычетом сорбционной емкости исходного полимера характеризует в первом приближении объем микропустот, возникающих при деформировании ПП и ПЭ в жидкой среде.

Следует отметить, что микротрешины, возникающие при деформировании кристаллических полимеров в жидких пластифицирующих средах, не удается наблюдать невооруженным глазом, а также с помощью опти-

ческого микроскопа. Это обусловлено, по-видимому, небольшими размерами микротрецин, а также близостью показателей преломления полимера и жидкости, заполняющей микротрецины. В то же время образцы кристаллических полимеров, растянутые предварительно в жидкой среде и высушенные затем в изометрических условиях, становятся молочно-белыми, что свидетельствует о наличии в таких образцах микропустот, интенсивно рассеивающих свет.

В ряде работ было исследовано образование микротреций в стеклообразных полимерах при их деформировании в адсорбционно-активных средах [3, 4, 10]. В работах Камбура и ряда других авторов показано, что такие микротреции содержат ориентированный в направлении действующей силы полимер. Последний находится в виде тончайших тяжей толщиной 100–200 Å, разделенных микропустотами с размерами того же порядка [3]. В то же время практически отсутствуют данные о строении микротреций и условиях их образования в кристаллических полимерах. В связи с этим представляют интерес исследования ориентированных в жидкой среде образцов кристаллических полимеров методом малоуглового рентгеновского рассеяния, а также исследования их механических свойств.

Типичная малоугловая рентгенограмма образца ПП, ориентированного в пластифицирующей жидкой среде (рис. 3), характеризуется интенсивным диффузным рассеянием, что свидетельствует о наличии большого числа микропустот (размером порядка сотен ангстрем) в этом образце. Интенсивность этого рассеяния значительно превышает интенсивность кольцевого рефлекса, характерного для картины малоуглового рассеяния от сферолитной структуры исходного изотропного полимера. Как видно, диффузное рассеяние локализовано как на меридиане, так и на экваторе рентгенограммы. Такая картина рассеяния напоминает малоугловые рентгенограммы аморфных стеклообразных полимеров, содержащих микротреции. Локализация диффузного рассеяния на меридиане рентгенограммы говорит о наличии в растянутом образце неоднородностей асимметричной формы, ориентированных перпендикулярно оси деформации. Это может быть связано с наличием в растянутом образце микротреций, ориентированных перпендикулярно оси растяжения [10–12]. Рассеяние, вытянутое вдоль экватора рентгенограммы, обусловлено, по-видимому, системой фибрилл, соединяющих противоположные стенки микротреций и разделенных пустотами размером порядка сотен ангстрем [3, 10–12]. Аналогичные картины малоуглового рассеяния мы наблюдали и для ПЭ, ориентированного в жидких средах. Представленные данные свидетельствуют о сходном строении микротреций, возникающих при деформировании кристаллических и стеклообразных полимеров в жидких средах. Оказалось также, что при растяжении пластифицированных кристаллических полимеров в жидких средах напряжение зарождения микротреций, определенное описанным выше способом, примерно соответствует пределу вынужденной эластичности.

Эти результаты свидетельствуют о том, что развитие деформации кристаллических полимеров в жидких средах в значительной степени обусловлено ростом специфических микротреций; пластическая деформация в этом случае осуществляется путем локализованного перехода полимера в ориентированное состояние внутри таких микротреций. Работа, затрачиваемая на растяжение в этих условиях, расходуется не только на ориентацию макромолекул внутри тяжей, соединяющих стенки микротреций, но также и на образование высокоразвитой поверхности. В работе [13] показано, что удельная поверхность образцов ПП, ориентированных в пластифицирующей жидкой среде, достигает $80 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Поэтому естественно допустить, что дополнительное снижение $\sigma_{\text{вн}}$ и σ_c предварительно пластифицированных образцов кристаллических полимеров при их дефор-

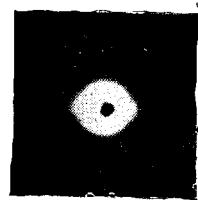


Рис. 3. Малоугловая рентгенограмма образца ПП, ориентированного в четыреххлористом углероде при 70° на 250%

мировании в контакте с жидкими средами по сравнению со значениями соответствующих характеристик таких образцов, деформируемых на воздухе (рис. 1), обусловлено понижением межфазной поверхностной энергии полимера. Можно также сделать вывод, что при растяжении кристаллических полимеров в жидких средах уровень напряжений, при котором происходит зарождение микротрецин, определяется как эффективностью пластифицирующего действия жидкости, так и ее способностью снижать поверхностную энергию полимера. Следует подчеркнуть, что для облегчения процесса образования микротрецин жидкая среда должна проникать через пористую структуру растущей микротрецины к ее вершине в области локализации вынужденно-эластической деформации. Поступление низкомолекулярного компонента в эти области и облегчение образования новых поверхностей раздела возможно, если образец полимера в процессе растяжения контактирует с достаточно большим количеством жидкой фазы. Низкомолекулярное вещество, сорбированное в аморфных областях кристаллического полимера, малоактивно и не может в процессе деформирования перераспределяться в области локализации деформации и напряжения. Этим, видимо, и объясняется тот факт, что при растяжении предварительно пластифицированных кристаллических полимеров на воздухе, т. е. в отсутствие контакта с жидкой фазой, не происходит интенсивного образования микротреций и преобладает пластическая деформация без нарушения сплошности материала.

Ранее было установлено, что стеклообразные полимеры, деформированные в адсорбционно-активных средах до высоких значений удлинения (100–150 %), практически полностью восстанавливают свои размеры в процессе удаления жидкости при температурах на многие десятки градусов ниже температуры стеклования. Восстановление размеров деформированных в жидкых средах полимеров связано с захлопыванием микротреций. Было установлено, что наблюдаемая усадка имеет энергетическую природу и обусловлена сокращением высокоразвитой поверхности материала микротреций [10, 14–17]. Оказалось, что кристаллические полимеры, деформированные в жидких пластифицирующих средах, также способны к значительным обратимым деформациям [18].

Как видно из рис. 4, величина усадки ПП и ПЭ после их деформирования в жидкой среде вплоть до высоких значений относительного удлинения (300 %) составляет 85–90 %. При деформировании кристаллических полимеров на воздухе (как предварительно пластифицированных, так и не содержащих низкомолекулярного компонента) величина обратимой деформации не превышает 40 %. Как было показано, основным отличием кристаллического полимера, ориентированного в жидкой среде, от полимера, ориентированного на воздухе, является образование микротреций. Кривая 2 на рис. 2 характеризует количество дибутилфталата, сорбируемого ПП в процессе его вытяжки при 90° в контакте с этой средой, а кривая 4 характеризует количество дибутилфталата, которое остается в полимере после релаксации растянутого образца в свободном состоянии при 90° в контакте с жидкой средой (величина усадки образцов ПП после растяжения в дибутилфталате вплоть до 300 % относительного удлинения составляет 80–85 %). Сравнение кривых 2 и 4 на рис. 2 свидетельствует о том, что процесс усадки предварительно ориентированных в жидкой среде образцов ПП сопровождается значительной десорбцией низкомолекулярного компонента. По-видимому, обратимые деформации кристаллических полимеров в жидких средах (как и стеклообразных полимеров) связаны в основном с процессами захлопывания микротреций.

Таким образом, процесс деформации кристаллических полимеров в жидких пластифицирующих средах в значительной степени обусловлен возникновением специфических микротреций. Изменение механических характеристик кристаллических полимеров при их деформировании в жидких средах определяется как эффективностью пластифицирующего действия жидкости, так и способностью жидкой среды снижать поверхностную энергию полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидкых сред. Киев: Наукова думка, 1975. 206 с.
2. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. 230 с.
3. Kambour R. P. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
4. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1383.
5. Мухаммад Я., Перцов Н. В., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Физико-хим. механика материалов, 1971, т. 7, № 4, с. 68.
6. Ефимов А. В., Мухаммад Я., Шитов Н. А., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 433.
7. Волынский А. Л., Смирнов В. Д., Сточес Р. Н., Герасимов В. И., Алекскеров А. Г., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 940.
8. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, с. 204.
9. Rebenfeld I., Makarewicz P. J., Weigmann H. D., Wilkes C. L. J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem., 1976, v. 15, № 2, p. 279.
10. Волынский А. Л., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2461.
11. Paredes E., Fischer E. W. Macromolec. Chem., 1979, v. 180, p. 2707.
12. Le Grand D. I., Kambour R. P., Haaf W. R. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 8, p. 1565.
13. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед., 1981, т. 23, № 4, с. 882.
14. Olf H. I., Peterlin A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, p. 2209.
15. Kambour R. P., Korpp R. W. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 1, p. 183.
16. Bucknall C. B., Clayton D., Keast W. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, p. 514.
17. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
18. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б., 1977, т. 19, № 11, с. 804.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.IV.1981

INFLUENCE OF LIQUID PLASTICIZING MEDIA ON THE DEFORMATION OF CRYSTALLINE POLYOLEFINES

Yefimov A. V., Bondarev V. V., Kozlov P. V., Bakeev N. F.

Summary

The processes of stretching of HDPE and isotactic PP films in liquid media resulting in their swelling have been studied. The deformation of crystalline polyolefines in these conditions is essentially affected by the growth of specific crazes. The presence of plasticizing media results in the significant decrease of the limit of forced elasticity and of the stress of the stationar development of the strain. The change of mechanical characteristics of PE and PP in these conditions is related both with the plasticizing action of liquid and with the capacity of the medium to decrease the surface energy of a polymer.