

УДК 541.64:539.3

О МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Волынский А. Л., Алескеров А. Г., Бажеев Н. Ф.

Исследованы механические свойства стеклообразного ПЭТФ, предварительно вытянутого в адсорбционно-активной среде. Процесс усадки полимера после его растяжения сопровождается возникновением физической коагуляционной сетки, прочность которой растет со временем. В результате этого на повторных кривых растяжения ПЭТФ возникает второй предел текучести, величина которого зависит от времени, прошедшего после первого цикла растяжения. Показано, что влияние жидких сред на механические свойства ПЭТФ носит преимущественно адсорбционный характер.

Холодная вытяжка полимеров в жидким адсорбционно-активных средах приводит к их переходу в специфическое высокодисперсное ориентированное состояние [1, 2]. Полимеры, перешедшие в новое структурно-физическое состояние, приобретают целый ряд необычных физико-механических и физико-химических свойств [3–5]. Главной особенностью таких материалов, определяющей их основные свойства, является специфическая структура, для которой характерно наличие высокоразвитой межфазной поверхности. Это обстоятельство позволяет рассматривать основные свойства таких материалов с точки зрения поверхностных явлений, приобретающих в этом случае доминирующее значение. Естественно ожидать, что адсорбционно-активные жидкости, способные существенно понижать поверхностное натяжение на границе полимер — среда, должны оказывать влияние на весь комплекс физико-механических свойств таких материалов. В данной работе на примере стеклообразного ПЭТФ изучено влияние жидким адсорбционно-активных сред на физико-механические свойства полимера, предварительно подвергнутого холодной вытяжке в жидким средах.

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 0,1 мм. Деформацию образцов в жидким средах проводили с помощью динамометра, описанного ранее [6]. Релаксацию деформации изучали следующим образом. Образец полимера после растяжения в жидкой среде освобождали и быстро переносили в специальную стеклянную ячейку, заполненную необходимой жидкостью, после чего измеряли линейные размеры образца через различные промежутки времени с помощью катетометра КМ-6. Время, необходимое для подготовки образца к измерениям, составляет 1–2 мин. Микроскопические исследования были выполнены с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. В работе использовали реактивы марки х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки. Все эксперименты были проведены при комнатной температуре.

Для решения поставленной задачи образцы ПЭТФ растягивали в адсорбционно-активной среде (*n*-пропаноле) до необходимой степени удлинения, после чего их освобождали из зажимов растягивающего устройства и оставляли в той же среде. Как известно [7], растянутые в адсорбционно-активной среде образцы обнаруживают значительные обратимые деформации. Исследовали кинетику этого процесса, причем релаксацию деформации таких материалов изучали как в среде жидкости, в которой проводили деформирование (*n*-пропаноле), так и в других средах. С этой целью часть образцов после растяжения в *n*-пропаноле, переносили в другие жидким среды (четыреххлористый углерод и вода), в которых также изучали усадку полимера. После релаксации образцов в указанных выше жидкостях проводили повторное их растяжение в тех же средах, в которых происходило упругое восстановление. Поставленный таким образом эксперимент давал возможность сравнивать влияние природы различных жидким сред на механические свойства образцов полимера, переведенных в высокодисперсное ориентированное состояние в первом цикле его растяжения в *n*-пропаноле. Для удобства образцы полимера, подвергнутые предварительной вытяжке в жидкой среде, будем называть вторичными, а деформацию таких образцов вторичной.

На рис. 1 представлены типичные результаты измерения релаксации деформации образцов, растянутых в *n*-пропаноле на 100%¹⁾ и после чего релаксировавших в *n*-пропаноле, четыреххлористом углероде и воде. Следует отметить длительность процесса усадки, происходящего в течение двух и более недель. Например, в случае наименее поверхностно-активной среды (воды) процесс так растянут во времени, что в условиях эксперимента нам не удалось достичь равновесного состояния материала. В то же время для более активных жидкостей (четыреххлористого углерода и *n*-

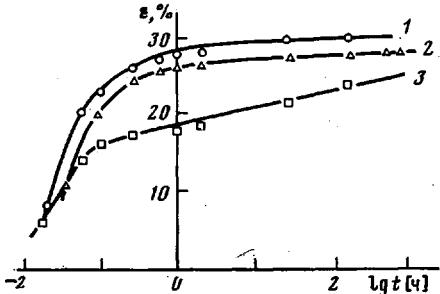


Рис. 1. Кинетика усадки образцов ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле и после этого релаксировавших в *n*-пропаноле (1), четыреххлористом углероде (2) и воде (3)

пропанола) релаксация деформации практически заканчивается в течение двух недель. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс релаксации деформации, отражающий явление коагуляции высокодисперсного материала [7], весьма растянут во времени. Другой особенностью полученных данных является ярко выраженная неравномерность процесса усадки. Действительно, усадка за первые 5–10 мин составляет 75–80% от ее равновесного значения, а дальнейшая релаксация, как было отмечено выше, может протекать в течение нескольких недель. Полимер, следовательно, проходит целый ряд неравновесных состояний, которые можно

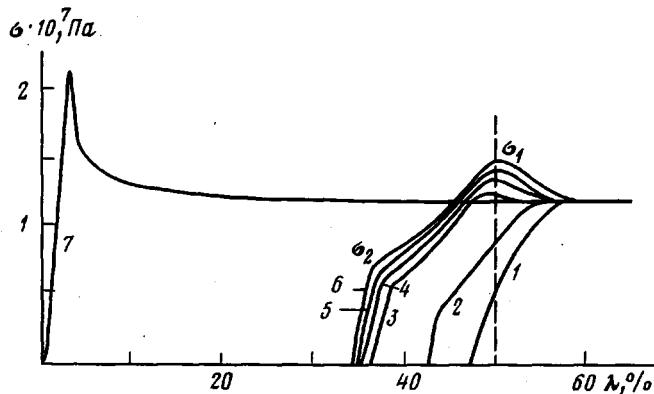


Рис. 2. Повторные кривые растяжения образцов ПЭТФ в *n*-пропаноле, полученные через 2 (1), 5 (2), 15 мин (3), 2 ч (4), 1 (5) и 7 сут (6) после первого растяжения в сравнении с кривой растяжения ПЭТФ в первом цикле деформации (7)

охарактеризовать, изучая механические характеристики таких материалов через различные промежутки времени после их первоначального растяжения в *n*-пропаноле.

Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 2. Повторные кривые растяжения ПЭТФ были получены через различные промежутки времени (от 2 мин до 7 сут) после первого растяжения в *n*-пропаноле. Как было отмечено выше, после первого растяжения в образцах происходит усадка. Этот процесс усадки отражен на кривых растяжения на рис. 2 соответствующим смещением начала вторичной кривой растяжения вдоль оси абсцисс.

Рассмотрим основные особенности вторичных кривых растяжения. Прежде всего следует отметить существенную зависимость формы этих

¹⁾ Аналогичные данные для других степеней растяжения описаны в работе [8].

кривых от продолжительности процесса релаксации. Из рис. 2 видно, что вторичные кривые растяжения заметно отличаются друг от друга, что, очевидно, объясняется различной структурой образцов, зависящей от времени их выдерживания в среде. Однако с момента выхода вторичных кривых растяжения на плато происходит их совпадение как между собой, так и с исходной кривой растяжения. Значение повторной деформации, с которой происходит совпадение кривых растяжения, примерно соответствует значению предварительной деформации полимера в адсорбционно-активной среде. Из рис. 2 видно, что при минимальном времени выдержки полимера в среде *n*-пропанола на кривых растяжения имеется только один предел текучести σ_1 . Однако с увеличением времени выдержки (начиная с 3 мин) на кривых растяжения появляется второй предел текучести σ_2 , потом (начиная с $t=15$ мин) происходят также существенные изменения в форме первого предела текучести. Возникает пик перенапряжений, который часто наблюдается при деформации кристаллических и стеклообразных полимеров. Значение деформации первого предела текучести соответствует первоначальной степени удлинения образца. С увеличением времени «отдыха» образцов величина обоих пределов текучести заметно возрастает.

Для выяснения природы возникновения двух пределов текучести и причин их возрастания в процессе релаксации нами было проведено микроскопическое исследование. С этой целью образцы ПЭТФ растягивали в специальном устройстве в поле зрения микроскопа в среде *n*-пропанола. Такая методика позволяла фотографировать структурные изменения, происходящие в полимере в процессе его повторного растяжения в адсорбционно-активной среде².

Анализ микроскопических наблюдений позволил выяснить следующую картину структурных перестроек полимера. В процессе первого растяжения в адсорбционно-активной среде (рис. 2, кривая 7) возникают и растут специфические микротрешины, заполненные ориентированным высокодисперсным полимерным материалом [1, 2]. После снятия напряжения с растянутых образцов начинается процесс коагуляции высокодисперсного фибрillизованного материала, в результате которого противоположные стенки микротрещин сближаются, что макроскопически проявляется в наблюдавшей усадке [7]. Вторичное растяжение образцов, претерпевших усадку, вначале приводит к расширению микротрещин без изменения неориентированной части полимера, расположенного между ними. Такой механизм деформации наблюдается до тех пор, пока не достигнуто удлинение, соответствующее первому пределу текучести. После достижения этого значения удлинения механизм деформации резко изменяется. С этого момента начинается переход неориентированной части полимера в вещество микротрещин. Этот процесс проявляется в увеличении ширины микротрещин и одновременном уменьшении участков неориентированного полимера между ними. На этом этапе растяжения механизм деформации полимера такой же, как и в первом цикле деформации. Об этом же свидетельствует и совпадение кривых растяжения вторичных образцов после достижения σ_1 с первоначальной кривой растяжения (рис. 2).

Полученные данные позволяют предложить следующий механизм повторной деформации ПЭТФ в адсорбционно-активной среде. После первого цикла деформации образец содержит области высокодисперсного фибрillизованного материала. После снятия нагрузки начинается процесс коагуляции возникшей высокодисперсной структуры [7]. Процесс такой коагуляции обусловлен разориентацией и спланием гибких структурных элементов микротрещин — фибрill, в результате чего возникает пространственная физическая коагуляционная структура. Растяжение такой системы приводит к обратному процессу — разрушению коагуляционной сетки, разобщению и взаимной ориентации фибрill. Когда фибрillы в такой структуре будут разобщены и взаимно ориентированы, начинается дальнейший переход полимера в ориентированное состояние, и рост мик-

² Подробное описание этих экспериментов и методика обработки полученных фотографий изложены в работе [8].

ротреции возобновляется. Этому моменту соответствует первый предел текучести. Очевидно, что прочность возникающей коагуляционной структуры определяется глубиной процесса превращения. На рис. 2 видно, что кривые растяжения, полученные при минимальном времени выдержки, содержат только один предел текучести. Отсутствие σ_2 свидетельствует о слабости образовавшихся контактов и об их малочисленности. Из рис. 2 видно, что уже при незначительном увеличении времени выдержки образца в среде возникает еще один предел текучести, растущий во времени. Для объяснения увеличения значений этого предела от длительности выдержки полимера в среде необходимо учитывать, что за больший промежуток времени успевает образоваться и большее число контактов. Кроме того,

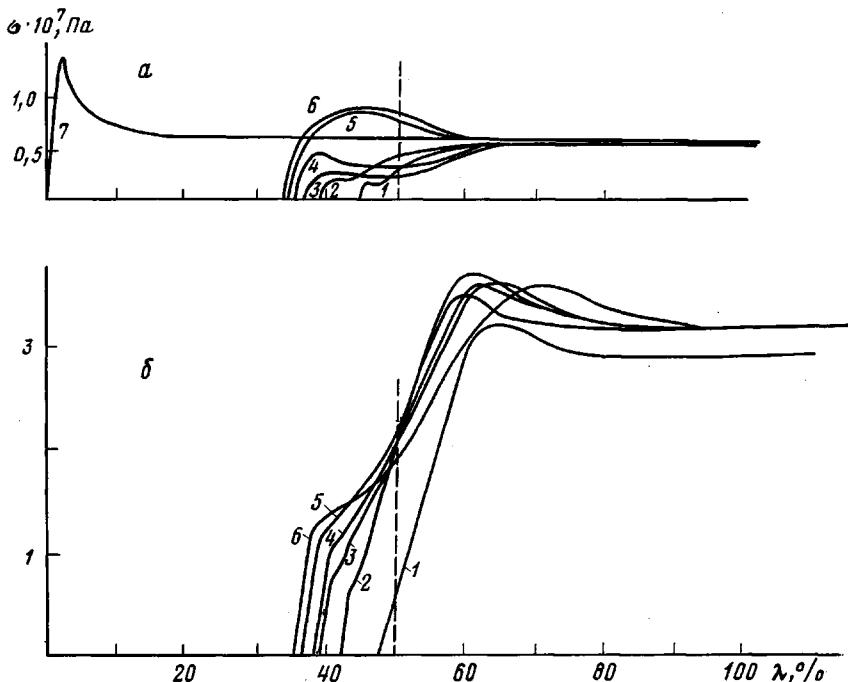


Рис. 3. Повторные кривые растяжения образцов ПЭТФ в четыреххлористом углероде (а) и воде (б). Обозначения те же, что и на рис. 2

можно предположить, что прочность физических узлов зависит от времени выдержки полимера в среде. Известно, что прочность контакта между коллоидными частицами увеличивается при увеличении длительности их контакта [9].

Еще одним фактором, определяющим прочность коагуляционной физической сетки, является природа окружающей жидккой среды. Для оценки этого фактора на прочность возникающей структуры образцы ПЭТФ после растяжения в *n*-пропаноле переносили в другие жидккие среды (воду и четыреххлористый углерод), после чего изучали их механические свойства через различные промежутки времени. В этих экспериментах мы каждый раз создавали одну и ту же высокодисперсную структуру, механические характеристики которой оценивали в различных по адсорбционной активности средах.

Типичные результаты этого исследования представлены на рис. 3. Как видно, главные особенности механического поведения таких образцов сохраняются и в других средах. Однако природа этих сред вносит свои особенности в механическое поведение вторичных образцов ПЭТФ. Хорошо видно, что в менее активной жидкости (воде) возникает более прочная коагуляционная структура. В то же время более адсорбционно-активная жидкость — четыреххлористый углерод заметно снижает механические характеристики по сравнению с получаемыми в среде *n*-пропанола. Необходимо отметить, что вода и четыреххлористый углерод не вызывают набу-

хания ПЭТФ. Поскольку на первом этапе растяжения (до достижения σ_1) не происходит перехода полимера в ориентированное состояние, влияние жидких сред на механическое поведение вторичных образцов ПЭТФ является главным образом адсорбционным и заключается в изменении прочности и, видимо, в изменении количества коагуляционных узлов в высокодисперсной фибрillизованной структуре полимера³.

Интересно, что основное нарастание прочности коагуляционной сетки происходит при длительной релаксации. На рис. 4 представлена зависимость величины второго предела текучести от времени при релаксации материала в двух средах: *n*-пропаноле и воде. Из представленных данных следует, что величина σ_2 зависит от природы жидкой среды, и нарастание σ_2 продолжается даже в области тех времен релаксации, где усадка полимера достигла практически равновесного значения (ср. рис. 4 и 1). Прочность коагуляционной сетки, характеризуемая значением σ_2 , зависит от

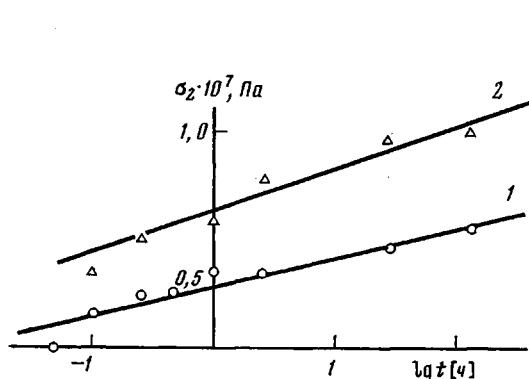


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость второго предела текучести σ_2 от продолжительности релаксации образцов ПЭТФ в *n*-пропаноле (1) и воде (2)

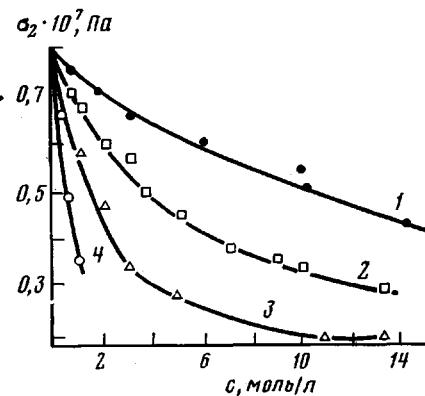


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость второго предела текучести σ_2 при их деформации в водных растворах метанола (1), этанола (2), *n*-пропанола (3) и *n*-бутанола (4) от концентрации растворов c

природы окружающей жидкой среды и определяется адсорбционным взаимодействием полимер — среда. Как видно на рис. 4, чем хуже взаимодействие полимер — среда, тем прочнее сетка, и наоборот.

Впервые эффект Ребиндера, или адсорбционное влияние жидких сред на механическое поведение полимеров, был описан в работах [10, 11]. В этих работах удалось показать, что зависимости снижения предела вынужденной эластичности ПС и ПЭТФ в водных растворах жирных спиртов от их мольной концентрации подчиняются известному адсорбционному правилу Дюкло — Траубе.

Аналогичный прием был использован в данной работе для установления природы действия жидких сред на механические свойства высокодисперсного фибрillизованного материала, возникающего при холодной вытяжке полимера в адсорбционно-активной среде. С этой целью растягивали образцы ПЭТФ в *n*-пропаноле на 100 %, после чего выдерживали их в воде в течение 7 сут. Можно полагать, что коагуляционная структура в таких образцах близка к равновесию и идентична для всех образцов. Полученные таким образом материалы подвергали деформации в водных растворах низших спиртов.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 5 в виде зависимости σ_2 от мольной концентрации спирта. Из рис. 5 следует, что зависимость критического напряжения, при котором начинается разрушение физических коагуляционных сеток в растворах водных спиртов (пре-

³ Крайним случаем, демонстрирующим влияние максимально неблагоприятной среды, является случай высушивания образцов ПЭТФ после деформации в адсорбционно-активной среде, рассмотренный в работе [5].

дел текучести σ_2), от их концентрации подчиняется адсорбционному правилу Дюкло – Траубе. Другими словами, действие каждого следующего гомолога в ряду алифатических спиртов оказывается эффективнее предыдущего в 3 раза. Полученный результат является прямым доказательством адсорбционного влияния жидкой среды на механическое поведение высокодисперсного фибриллизованного материала.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные подтверждают предложенный ранее [1, 7] механизм обратимой деформации стеклообразных и кристаллических полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах. Процесс усадки сопровождается образованием физической коагуляционной сетки, структура и механические свойства которой зависят от природы окружающей жидкой среды и продолжительности времени «отдыха» системы. Механизм деформации полимеров, предварительно подвергнутых холодной вытяжке в адсорбционно-активной среде, на первом этапе можно рассматривать как своеобразное поверхностное явление, обусловленное высокодисперсной структурой полимера, возникающей при его деформации в жидких средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
2. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
3. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 201.
4. Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2112.
5. Волынский А. Л., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2461.
6. 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.
7. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2124.
8. Алекскеров А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979.
9. Яхнин Е. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1972.
10. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1383.
11. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 212.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9.IV.1981

ON MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-DISPERSE ORIENTED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Volynskii A. L., Aleskerov A. G., Bakeev N. F.

Summary

The mechanical properties of glassy PETP preliminary stretched in adsorption-active medium have been studied. The shrinkage process of the polymer after its stretching is accompanied by the formation of physical coagulation network which tensile strength is increased with time. As a result of this process on the repeated curves of PETP stretching the second flow limit is observed. The value of this limit depends on time after the first stretching cycle. The presumably adsorptional character of the influence of liquid media on mechanical properties of PETP is shown.