

УДК 541.64:539.3

О ПРИРОДЕ ВЛИЯНИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАСТЕКЛОВАННЫХ
ПОЛИМЕРОВ

Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф.

Показано, что природа влияния физически активных сред на механические свойства застеклованных полимеров связана с внутримолекулярной подвижностью в полимере. Адсорбционным понижением поверхностной энергии полимера может быть обусловлено действие как разбавленных растворов, так и предельно концентрированных жидкых сред. Возможность локальной пластификации полимера в вершинах крейзов во многом определяется стерическими факторами.

Закономерности влияния физически активной среды на механические свойства полимера могут сильно изменяться при переходе полимера из одного физического состояния в другое [1, 2]. Выше температуры стеклования T_c действие таких сред, химически не взаимодействующих с полимером, часто связано с набуханием и пластификацией всего объема полимера: когда сегментальная подвижность разморожена, среда легко проникает в глубь материала. Ниже T_c многие из этих сред не вызывают заметной пластификации ненапряженного полимера, и материал, предварительно выдержаный в среде, ведет себя при деформации на воздухе точно так же, как исходный. Однако при растяжении полимера в такой среде, т. е. при совместном воздействии среды и механических напряжений, свойства материала могут существенно изменяться, причем в полимере возникают многочисленные «трещины серебра» (крейзы), обладающие высокоразвитой внутренней поверхностью [3].

Показано, что в ряде случаев действие жидких органических сред имеет адсорбционную природу: среда снижает поверхностную энергию полимера и тем самым способствует образованию высокоразвитой поверхности в крейзах [4], т. е. действие среды обусловлено эффектом Ребиндера [5]. Другое объяснение предлагается в теории локальной пластификации: из-за концентрации напряжений у вершины крейза диффузия среды в этот локальный микрообъем может резко ускоряться, полимер там оказывается пластифицированным, что и облегчает его деформацию [3, 6]. Хотя теория локальной пластификации была разработана для сред с небольшими молекулами (типа жидкого азота), ее распространяют и на действие органических жидкостей [7].

Данная работа посвящена выяснению факторов, определяющих природу влияния жидких сред на застеклованные полимеры. С этой целью были изучены закономерности влияния различных жидких сред на структурные и физико-механические свойства ПЭТФ ниже его T_c .

В экспериментах использовали пленки аморфного неориентированного ПЭТФ промышленного изготовления толщиной 50, 100 и 400 мкм. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части $5,3 \times 18,5$ мм. Жидкими средами служили алканы (н-тексан, н-гептан, н-октан), н-пропанол и его водные растворы. Образцы растягивали со скоростью 30 мм/мин на динамометре «Инстрон» либо в ПЭ-пакетиках, заполненных жидкой средой [4], либо (для получения больших деформаций) в специальных зажимах, погружаемых в цилиндр с жидкостью. Заданная температура поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ$ во всем рабочем интервале (20 – 70°). Максимальное отклонение отдельных результатов от средних значений, которые рассчитывали по данным пяти и более измерений, обычно не превышало 5%.

Обнаружено, что при повышении температуры растворов пропанола величина предела вынужденной эластичности σ_c ПЭТФ убывает немонотонно.

точно: графики $\sigma_c - T$ имеют перегибы (рис. 1, а). Сходное явление наблюдали при растяжении ПЭТФ в пропаноле [8]. В области 35–40° величина σ_c начинала возрастать и примерно при 50–55° приближалась к величине предела вынужденной эластичности ПЭТФ на воздухе σ_0 . Температура, соответствовавшая минимальному значению σ_c , слегка повышалась при увеличении концентрации растворов от 4 до 10 моль/л. Для чистого пропанола это смещение оказалось более заметным (рис. 1, б).

Ранее [8] мы предполагали, что возрастание σ_c в области 40–50° может быть связано с кристаллизацией исходного аморфного ПЭТФ во время растяжения в жидкой среде: судя по рентгенограммам, после перехода в шейку материал имел ориентированную кристаллическую структуру, а величины σ_c при температурах выше 55° совпадали со значениями, полученными при растяжении в пропаноле предварительно закристаллизованного ПЭТФ. Однако наши дальнейшие исследования и работы других

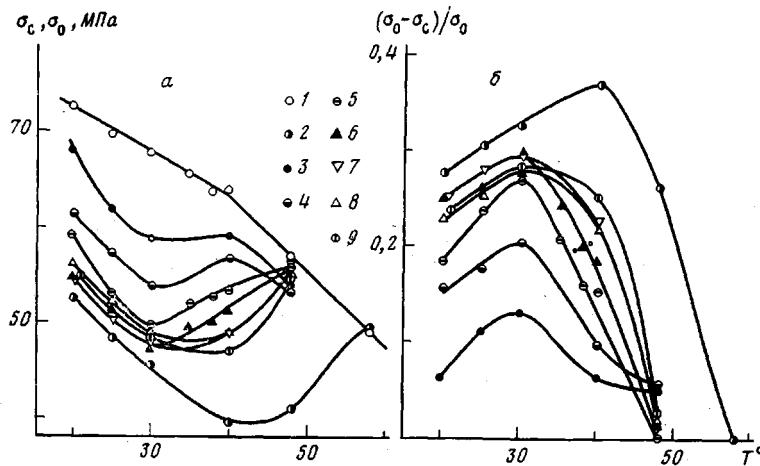


Рис. 1. Температурные зависимости предела вынужденной эластичности (а) и эффективности действия среды (б) для растяжения аморфного ПЭТФ толщиной 400 мкм на воздухе (1), в пропаноле (2) и его водных растворах с концентрацией 0,5 (3), 1 (4), 2 (5), 3 (6), 4 (7), 6 (8) и 10 моль/л (9)

авторов [9, 10] показали, что растяжение аморфного ПЭТФ в жидкостях сопровождается кристаллизацией и при более низких температурах.

Если мы растягивали образцы ПЭТФ толщиной 50–100 мкм в жидкой среде при 20–30°, то вблизи предела вынужденной эластичности в полимере возникали крейзы, причем момент достижения σ_c соответствовал прорастанию крейза через все поперечное сечение образца [11]. По мере увеличения деформации крейзы постепенно расширялись, превращаясь в шейку при $\varepsilon \geq 350\%$. На рентгенограммах участков образца из шейки хорошо выделялись рефлексы, соответствующие ориентированному кристаллическому материалу (рис. 2, а). Однако следует отметить, что образцы, растянутые в пропаноле на 50–100% и высущенные в свободном или в изометрическом состоянии, давали только аморфное рассеяние (рис. 2, б). Величина $\varepsilon = 100\%$ соответствует плато на диаграммах напряжение – деформация ПЭТФ. При этом на образце уже имелось множество хорошо развитых крейзов, и пучок рентгеновских лучей не мог попасть только на нерастянутый участок полимера между крейзами, так как для съемки образцы складывались в многослойную стопку.

На рентгенограммах участков шейки, полученной при растяжении толстых (400 мкм) образцов ПЭТФ в пропаноле при 20–30°, были видны только два симметричных размытых пятна на экваторе; кристаллические рефлексы четко не выявлялись. Не исключено, что они маскировались рассеянием от материала внутреннего слоя [11], который не подвергался действию среды и оставался в шейке аморфным – таким же, как ПЭТФ после растяжения при этих температурах на воздухе.

Повышение температуры при деформации изменяло характер рентгенограмм. При 58° образцы ПЭТФ толщиной 50 и 100 мкм после растяжения через шейку в пропаноле давали такую же картину рентгеновского рассеяния, как после растяжения на воздухе: два размытых экваториальных пятна (рис. 2, δ). Так как в этих условиях величины σ_c и σ_0 оказываются одинаковыми (рис. 1), следует заключить, что кристаллизация ПЭТФ при растяжении в пропаноле не может быть причиной роста значений σ_c в области $40-50^\circ$. По-видимому, возрастание σ_c обусловлено теми же факторами, которые существенно изменяют макро- и микроскопическую картину деформации ПЭТФ в этой температурной области.

Ниже 40° образцы ПЭТФ при растяжении на воздухе давали четкую шейку сразу же после достижения σ_0 , тогда как в жидкой среде на образце вначале появлялись крэйзы и лишь потом образовывалась шейка. Чем

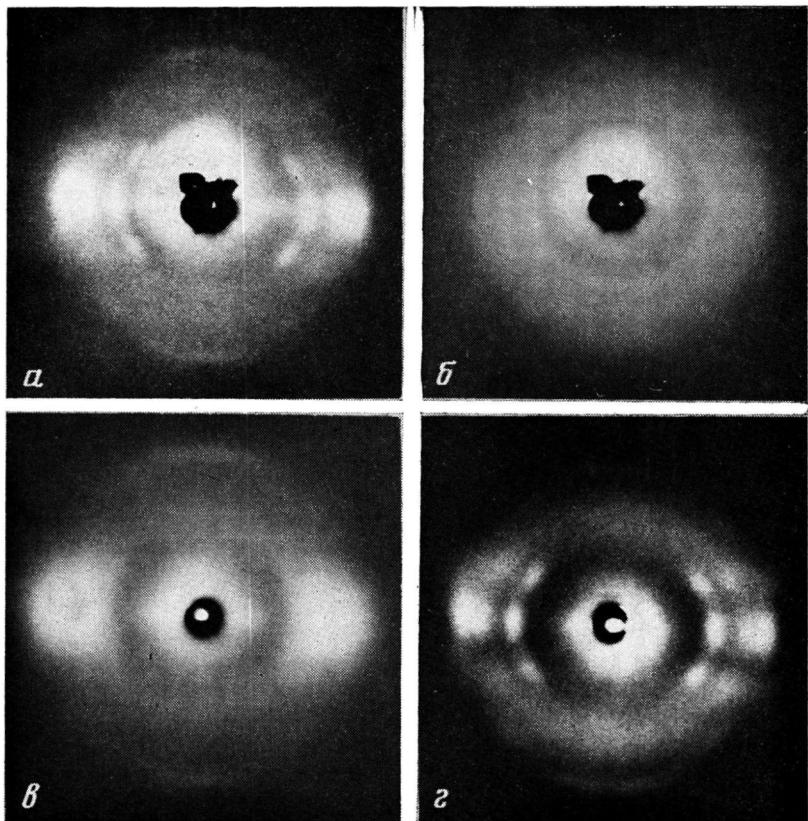


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ПЭТФ, растянутых в пропаноле при 30° до $\varepsilon=400\%$ (a), в пропаноле при 30° до $\varepsilon=100\%$ и высушенных в изометрическом состоянии (b), в пропаноле при 58° до $\varepsilon=350\%$ (c) и в гептане при 56° до $\varepsilon=350\%$ (d)

ниже была концентрация активного компонента в среде, тем меньше возникало крэйзов и тем больше был их размер. Это согласуется с данными работы [12]. Кроме того, при снижении концентрации растворов шейка развивалась при меньших деформациях.

Возрастанию σ_c в области $40-50^\circ$ соответствовало уменьшение количества и укрупнение крэйзов, из которых развивалось несколько шеек. По мере повышения температуры границы шеек становились все более размытыми, а деформация, при которой появлялись шейки, уменьшалась. В области 60° и выше растяжение ПЭТФ в пропаноле уже не приводило к образованию крэйзов. Вместо них вблизи σ_c на образце появлялись хорошо различимые полосы сдвига; в этих местах прозрачный образец слегка белел. Затем возникала шейка, постепенно распространявшаяся на всю рабочую часть. При растяжении образца в пакетике с пропанолом

можно было наблюдать интересное явление. Пакетик имел ограниченную длину, и при $\epsilon > 50\%$ рабочая часть образца, примыкающая к верхней лопатке, начинала выходить из жидкости. Если возникшая шейка развивалась по направлению к верхней лопатке, то после пересечения границы жидкость — воздух шейка продолжала расти в участке образца, уже вышедшем на воздух. Таким образом, в данных условиях пропанол не только не снижал σ_c , но и не способствовал развитию шейки. При более низких температурах шейка, приблизившись к границе жидкость — воздух, либо изменяла направление своего развития, либо переставала расти, а в нижней части образца, еще находящейся в жидкости, начинала развиваться другая шейка.

Температурная зависимость пределов вынужденной эластичности для растяжения ПЭТФ в гексане, гептане и октане резко отличалась от полученной при использовании пропанола и его растворов: подъем σ_c в области $40-50^\circ$ отсутствовал (рис. 3). Вплоть до 70° деформация образца сопровождалась образованием кривизн, хотя при высоких температурах их количество убывало. Рентгенограммы участков шейки, снятые после растяжения образцов толщиной 50–100 мкм в пропаноле или в гептане при $20-40^\circ$, оказались аналогичными (рис. 2a). Однако при 58° образцы, растянутые в гептане, давали четко различимые кристаллические рефлексы (рис. 2, 2), а после деформации в пропаноле такие рефлексы на рентгенограммах отсутствовали. Отметим, что начальные модули ПЭТФ при деформации образцов в гептане или в пропаноле мало изменялись по сравнению с испытаниями на воздухе, т. е. заметной объемной пластификации ненапряженного ПЭТФ использованные среды не вызывали во всем изученном интервале температур.

Эти результаты вновь подтверждают, что возрастание σ_c при деформации ПЭТФ в пропаноле в области $40-50^\circ$ связано не с кристаллизацией полимера, а с процессами, влияющими на образование и развитие кривизн. Так как при этих температурах нет резких изменений вязкости и других свойств пропанола, наиболее вероятной причиной роста σ_c является изменение внутримолекулярной подвижности в полимере, приводящее к изменению условий проникновения жидкой среды в полимер.

Действительно, при растяжении ПЭТФ на воздухе график $\sigma_0 - T$ дает излом при $\sim 40^\circ$ (рис. 1, 3). Как показали дальнейшие эксперименты, в этой же области имеет излом и график температурной зависимости модуля упругости, полученной при динамических механических испытаниях ПЭТФ методом вынужденно-резонансных колебаний, а на графиках температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и интенсивности радиотермолюминесценции наблюдаются максимумы. Обнаруженные явления не могут быть связаны с основным переходом стеклования в ПЭТФ: соответствующие T_g изломы и максимумы на рассматриваемых графиках наблюдаются при более высоких температурах (в области 80°).

Эти данные показывают, что у застеклованного ПЭТФ вблизи 40° имеется вторичный релаксационный переход, связанный с размораживанием подвижности небольших (меньших сегментов) участков макромолекул. Такие участки можно рассматривать как своеобразные «дверцы», позволяющие молекулам жидкой среды быстро проникать в полимер [13]. Ниже температуры релаксационного перехода T_{pr} подвижность этих участков заторможена, и проникновение крупных молекул среды в глубь полимера может произойти лишь в том случае, когда термическая флуктуа-

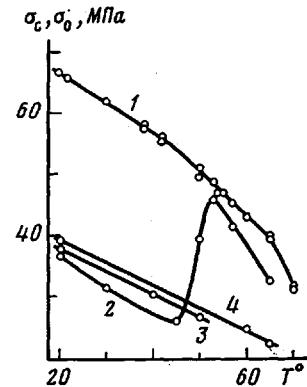


Рис. 3. Температурные зависимости предела вынужденной эластичности для растяжения аморфного ПЭТФ толщиной 50 мкм на воздухе (1), в пропаноле (2), в гексане (3) и в октане (4)

ция раздвигает макромолекулы на достаточно большое расстояние, соизмеримое с размерами молекул пенетранта. Вероятность этого невелика, так что за время эксперимента (те несколько секунд, за которые достигается предел вынужденной эластичности) среда не успевает проникнуть в полимер.

Выше T_{pp} возможно существенное ускорение миграционного процесса: подвижные участки макромолекул могут обмениваться местами с молекулами среды, позволяя им проскакивать в близлежащие слои материала. При переходе через T_{pp} размораживается подвижность однотипных участков макромолекул, т. е. начинают «открываться дверцы» примерно одной и той же величины. Пройти в них могут лишь молекулы ограниченного размера. Понятно, что для сред с двухатомными молекулами (типа жидкого азота) достаточно даже самой незначительной внутримолекулярной подвижности в полимере, чтобы процесс локальной пластификации в принципе стал возможным [14]. Так как перемещения «размороженных» участков макромолекул совершаются с большой частотой и это не является лимитирующей стадией диффузии, то количество среды, проникшей в полимер за время эксперимента, будет во многом определяться термодинамическими факторами. Как показывает расчет [6], в этом случае увеличение свободного объема полимера под воздействием механических напряжений может привести к такому ускорению диффузии среды, что материал в тонких слоях у вершин крейзов окажется пластифицированным. Это вызовет изменение механических свойств полимера, в частности предела вынужденной эластичности.

Чем крупнее молекула пенетранта, тем большей должна быть «дверца», и в случае сред с крупными молекулами величина «размороженных» участков макромолекул станет уже недостаточной для беспрепятственного проникновения среды в полимер. Стерические затруднения, следовательно, могут привести к тому, что влияние среды на величину σ_c в области релаксационного перехода не будет существенно изменяться. Можно предположить, что в таком случае останется неизменной и природа влияния среды на физико-механические свойства полимера.

Следует отметить, что если средство между средой и полимером велико и среда заметно пластифицирует даже ненапряженный полимер, то в области T_{pp} природа действия среды также не должна изменяться. Но такие среды в данной работе не использовали.

Сопоставление закономерностей влияния пропанола и его водных растворов на свойства ПЭТФ позволило сделать вывод об общности природы этого влияния. Известно, что при комнатных температурах снижение σ_c аморфных полимеров (ПЭТФ и ПС) при деформации в разбавленных водных растворах алифатических спиртов подчиняется адсорбционным закономерностям. Зависимости отношения $\sigma_0 : \sigma_c$ от концентрации растворов хорошо описываются уравнением лэнгмюровского типа [13], а между величинами σ_c и значениями поверхностной энергии на границе полимер — среда имеется прямая корреляция [4]. Это доказывает, что действие данных сред имеет адсорбционную природу: жидкость проникает по крейзам к их вершинам и, адсорбируясь там, облегчает перестройку и разрыв межмолекулярных связей в исходном, «сухом» полимере. Но при повышении температуры от комнатной до T_{pp} величины σ_c начинают возрастать как при растяжении ПЭТФ в растворах пропанола, так и в чистом пропаноле (рис. 1). В соответствии с изложенными выше представлениями можно предположить, что в области T_{pp} наряду с адсорбционным действием сред начинает играть все более заметную роль локальная пластификация полимера в вершинах крейзов (объемная пластификация, как отмечено выше, не имеет места). Пластифицированный ПЭТФ деформируется легче окружающего «сухого» материала, и вершины крейзов притупляются. Крейзы перестают расти, и дальнейшая деформация происходит путем развития полос сдвига в непластифицированном полимере, который не имеет непосредственного контакта с жидкой средой. Это приводит к повышению напряжений, необходимых для деформации образцов, т. е. к росту σ_c .

Сходное изменение вида температурных зависимостей σ_c вблизи T_{pp} позволяет заключить, что ниже T_{pp} влияние пропанола, так же как и его водных растворов, имеет в основном адсорбционную природу. Если бы определяющую роль в действии пропанола на свойства ПЭТФ локальная пластификация играла бы и при комнатных температурах, то переход через T_{pp} не должен был бы сопровождаться наблюдаемыми явлениями. Таким образом, изменять механические свойства застеклованных полимеров путем преимущественно адсорбционного влияния могут не только разбавленные растворы поверхностно-активных веществ, но и предельно концентрированные жидкие среды.

По-видимому, именно такую природу имеет действие гексана, гептана и октана при комнатных температурах: растяжение ПЭТФ в этих средах происходит точно так же, как в пропаноле и его растворах. На образце возникает множество крэзов, а шейка развивается лишь при деформации в сотни процентов, т. е. локальной пластификации ПЭТФ и затупление вершин крэзов алканы не вызывают. Однако и выше T_{pp} картина деформации ПЭТФ в этих средах остается такой же. Отсутствует и возрастание величин σ_c в области T_{pp} (рис. 3). Релаксационный переход в ПЭТФ, следовательно, не сказывается на характере действия этих сред, и оно сохраняет прежнюю (адсорбционную) природу и при $T > T_{pp}$.

Рассмотренная выше схема влияния внутримолекулярной подвижности в полимере на природу действия жидких сред позволяет объяснить различие в действии пропанола и алканов. Последние не вызывают локальной пластификации ПЭТФ, вероятно, потому, что молекулы у них почти вдвое длиннее, чем у пропанола. Это имеет решающее значение: стерические затруднения препятствуют прохождению молекул алканов в полимер при осцилляциях участков макромолекул, подвижность которых размораживается выше T_{pp} .

Результаты данной работы показывают, что в зависимости от условий растяжения полимера в жидкой среде природа ее действия может изменяться. И разбавленные растворы, и предельно концентрированные жидкие среды, не вызывающие набухания ненапряженного полимера ниже температуры стеклования, способны изменять его механические свойства как путем локальной пластификации, так и в результате адсорбционного понижения поверхностной энергии полимера (эффекта Ребиндера). При этом тот или иной тип влияния среды может быть превалирующим. Важными факторами, определяющими природу влияния среды, является физическое состояние полимера и внутримолекулярная подвижность в нем, а также соотношение размеров молекул среды и осциллирующих участков макромолекул.

Кроме того, можно ожидать, что на природе влияния среды будет скавываться и скорость деформации. Возможно, что увеличение продолжительности контакта полимера со средой при достаточно низких скоростях растяжения позволит проникнуть в полимер такому количеству среды, которое уже будет способно вызвать эффекты локальной пластификации даже при $T < T_{pp}$. На природе действия сред должны сказываться также факторы, влияющие на внутримолекулярную подвижность в полимере: гидростатическое сжатие, образование сшивок, введение наполнителей и т. п. Однако во всех случаях термодинамические условия взаимодействия среды с полимером и стерические факторы будут играть важную роль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972, с. 24.
2. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 167.
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. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. Успехи физ. наук, 1972, т. 108, № 1, с. 1.
6. Peterlin A., Olf H. G. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1975, № 50, p. 243.
7. Andrews E. H., Bevan L. Polymer, 1972, v. 13, № 7, p. 337.
8. Перцов Н. В., Синевич Е. А., Иванова Н. И. Пласт. массы, 1978, № 2, с. 25.

9. *Перцов Н. В., Мухаммед Я., Борисова Ф. Н., Козлов П. В.* Физ.-хим. механика матер., 1972, т. 8, № 2, с. 37.
10. *Лапшина Н. Ф., Казарин Л. А., Козлов П. В.* Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 212.
11. *Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1358.
12. *Алескеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 218.
13. *Рыжков А. А., Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1626.
14. *Brown N., Fisher S.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 7, p. 1315.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26.V.1981

ON NATURE OF THE INFLUENCE OF LIQUID ORGANIC MEDIA ON MECHANICAL PROPERTIES OF GLASSY POLYMERS

Sinevitch Ye. A., Bakeev N. F.

Summary

The nature of the influence of physically active media on mechanical properties of glassy polymers is shown to be related with intramolecular mobility in a polymer. The action both of dilute solutions and highly concentrated liquid media can be a result of adsorptional decrease of the surface energy of a polymer. The possibility of local plasticization of a polymer in apices of crazes depends mainly on steric factors.