

УДК 541.64:547.15

ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА *н*-АЛКАНОЛАМИ

**Волынский А. Л., Шитов Н. А., Ярышева Л. М., Уколова Е. М.,
Луковкин Г. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.**

Изучены механические свойства полиэтилентерефталата, ориентированного в среде ряда *н*-алканолов, содержащего 30–60% вес.% низкомолекулярного компонента. Обнаружена зависимость предела текучести ориентированного в жидкых средах ПЭТФ от содержания спирта в полимере. Показано, что неориентированный ПЭТФ вблизи T_c незначительно набухает в этих же активных жидкостях, в результате чего заметно снижается его T_c . Полагают, что в ПЭТФ, содержащем *н*-алканолы, реализуются два вида пластификации: молекулярный, вызываемый небольшим количеством спирта, связанного с полимером, и структурный, обусловленный поверхностно-активным действием большого количества спирта, захваченного пористой структурой полимера и образовавшего отдельную фазу.

Холодная вытяжка полимеров приводит к их переходу в ориентированное состояние, в результате чего они приобретают специфическую структуру и ценный комплекс физико-механических свойств. Представления о механизме структурных перестроек, происходящих в процессе холодной вытяжки полимеров, а также о структуре и свойствах возникающего в результате холодной вытяжки материала в настоящее время хорошо развиты [1]. Однако эти представления относятся к материалам, получаемым в результате холодной вытяжки полимеров на воздухе. В то же время известно, что холодную вытяжку можно проводить и в контакте с так называемыми жидкими адсорбционно-активными средами, т. е. жидкостями, не вызывающими заметного объемного набухания ненапряженного полимера при комнатной температуре [2]. В этом случае также удается достичь значительных удлинений полимера, а главное различие заключается в том, что холодная вытяжка происходит не в каком-либо одном месте, как при развитии шейки, а во множестве мест локализованной деформации в так называемых микротрецинах [3]. Тем не менее конечным результатом холодной вытяжки в обоих случаях является полный переход полимера в ориентированное состояние.

Данная работа посвящена изучению особенности структуры и свойств аморфного стеклообразного ПЭТФ, подвергнутого холодной вытяжке в адсорбционно-активных средах.

В работе использовали промышленную неориентированную пленку аморфного ПЭТФ толщиной 50–100 мкм. Образцы для испытаний в форме лопаток с размерами рабочей части 6×22 мм растягивали с помощью ручных подвижных зажимов в жидкых средах на 400%, после чего они свободно релаксировали на воздухе. В работе использовали химические реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки. Калориметрические исследования проводили на калориметре марки 1090 фирмы «Du Pont» при скорости сканирования 20 град/мин. Малоугловые рентгенограммы получали на установке, описанной в работе [4]. Набухание ПЭТФ при повышенных температурах изучали весовым методом.

На рис. 1 представлены типичные кривые растяжения ПЭТФ, предварительно подвергнутого холодной вытяжке в адсорбционно-активной среде на 400%, т. е. до полного перехода в ориентированное состояние. На этом же рисунке представлена кривая растяжения ПЭТФ, ориентированного на воздухе до полного перехода в шейку. Хорошо видно, что холодная вы-

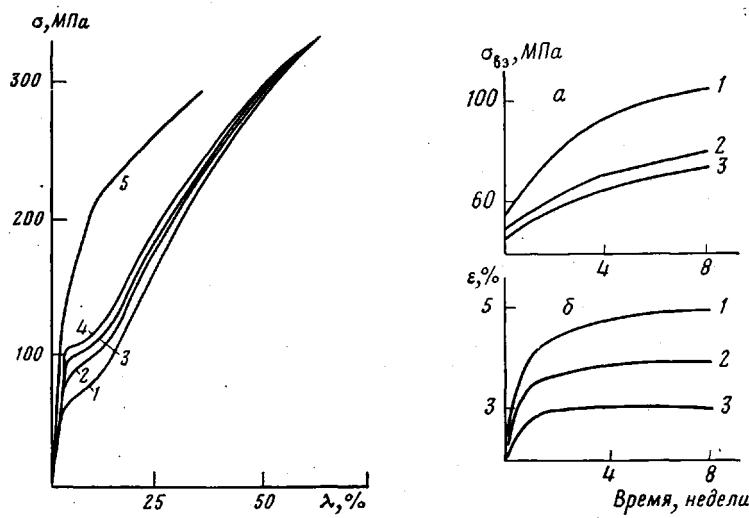


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кривые растяжения образцов ПЭТФ, деформированных в среде *n*-пропанола на 400% и исследованных через 1 сут (1) и через 3 (2); 4 (3) и 8 недель (4); 5 — кривая растяжения ПЭТФ, ориентированного на воздухе

Рис. 2. Зависимость предела текучести (а) и усадки ε (б) ориентированных ПЭТФ от времени, прошедшего после их деформации на 400% в среде *n*-пропанола (1), *n*-гексанола (2) и *n*-деканола (3)

тяжка полимера в активной жидкости вносит ряд особенностей в механические свойства получаемого полимера. На кривых растяжения появляется хорошо выраженный предел текучести, величина которого заметно возрастает в зависимости от времени, прошедшего после деформации полимера в жидкой среде. С увеличением времени «отдыха» на кривой растяжения появляется горизонтальный участок, его протяженность растет во времени (рис. 1, кривая 4).

Оказывается, что абсолютная величина предела текучести и ее изменение во времени зависят от природы жидкости, в которой проводили холодную вытяжку ПЭТФ. На рис. 2, а приведены зависимости изменения во времени предела текучести образцов ПЭТФ, ориентированных в различных жидкостях средах. Хорошо видно, что наиболее быстро предел текучести увеличивается у образцов, полученных при деформации ПЭТФ в *n*-пропаноле, и медленнее — в *n*-гексаноле и *n*-деканоле. Очевидно, что наблюдаемый рост σ ориентированного ПЭТФ со временем связан с присутствием в его структуре низкомолекулярного жидкого компонента, т. е. является по существу проявлением некоторого вида пластификации.

Необходимо отметить, что рост предела текучести во времени сопровождается также заметным изменением геометрических размеров образцов. На рис. 2, б представлены кривые релаксации деформации образцов, ориентированных в различных жидкостях средах. Из рисунка отчетливо следует, что этот процесс также зависит от природы использованной жидкости и интенсивность его изменения в том же порядке, что и нарастание предела текучести: *n*-пропанол — *n*-гексанол — *n*-деканол.

Структурные перестройки полимера, приводящие к изменению его геометрических размеров и механических свойств, обусловлены выделением низкомолекулярной жидкости, захваченной в процессе деформации, в окружающее пространство.

На рис. 3 представлена зависимость изменения относительного привеса образцов ПЭТФ от времени, прошедшего после их холодной вытяжки в соответствующей активной жидкости. Хорошо видно, что в результате растяжения полимер захватывает большое количество окружающей жидкости (до 60%). Однако во времени в результате синерезиса и по-

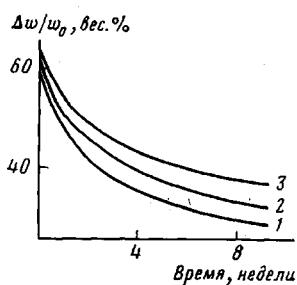


Рис. 3

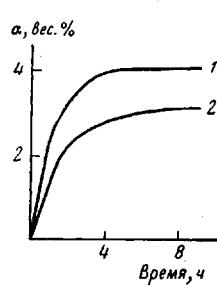


Рис. 4

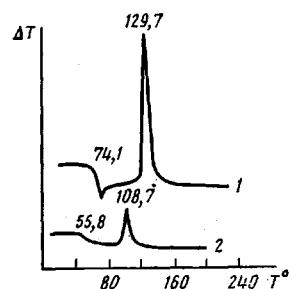


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость относительного привеса $\Delta w/w_0$, вес. % образцов ПЭТФ, растянутых на 400% в *n*-пропаноле (1), *n*-гексаноле (2), *n*-деканоле (3) от времени прошедшего после деформации

Рис. 4. Кинетические кривые набухания образцов ПЭТФ в *n*-пропаноле (1) и *n*-гексаноле (2) при 75°

Рис. 5. Калориметрические кривые аморфного ПЭТФ (1) и ПЭТФ, набухавшего 1 ч при 80° в *n*-пропаноле (2); скорость сканирования 20 град/мин; навеска 8–2,5 мг

следующего испарения образцы теряют часть жидкости и в течение нескольких недель количество захваченной жидкости уменьшается до 30–40%.

Возникает вопрос о механизме влияния жидких низкомолекулярных добавок на механические свойства ориентированного ПЭТФ. Для этой цели в первую очередь необходимо выяснить, не являются ли вводимые добавки обычными молекулярными пластификаторами. Наиболее общепринятым критерием молекулярной классификации является величина снижения T_c полимера. Однако в рассматриваемом случае определение этой температуры оказывается невозможным. Дело в том, что для ориентированного ПЭТФ определить T_c с помощью высокочувствительного калориметра не удается по причинам, подробно рассмотренным в работе [5]. Тем не менее в настоящей работе сделана попытка определить T_c неориентированного ПЭТФ калориметрическим методом. Для этой цели необходимо было приготовить соответствующие системы ПЭТФ – алифатический спирт. Хорошо известно [6], что при комнатной температуре, при которой проводили механические испытания, ПЭТФ практически не набухает в алифатических спиртах. Однако при повышенных, близких к T_c полимера диффузия в ПЭТФ становится заметной, хотя их равновесные концентрации в полимере оказываются сравнительно небольшими. На рис. 4 приведены кинетические кривые сорбции *n*-пропанола и *n*-гексанола в аморфную неориентированную пленку ПЭТФ при 75°. Хорошо видно, что в этих условиях ПЭТФ может сорбировать до 4% *n*-пропанола. Равновесное набухание полимера в *n*-гексаноле в этих же условиях в ~1,5 раза меньше, что свидетельствует об увеличении совместимости в системах ПЭТФ – алифатический спирт с уменьшением длины углеводородного радикала. Необходимо отметить, что проникновение даже столь малых количеств алифатических спиртов в объем ПЭТФ приводит к значительному увеличению его молекулярной подвижности, что сопровождается кристаллизацией, заметной даже на глаз. Следовательно, в системе ПЭТФ – алифатические спирты имеет место случай классического объемного набухания полимера, приводящего к его молекулярной пластификации.

Этот вывод полностью подтверждается результатами калориметрического исследования набухших образцов ПЭТФ. На рис. 5 представлены данные дифференциальной сканирующей калориметрии ПЭТФ и ПЭТФ, набухавшего в *n*-пропаноле в течение 1 ч при 80°. Хорошо видно, что исходная аморфная пленка ПЭТФ показывает отчетливый переход в области 74° и пик холодной кристаллизации при 130°, что находится в полном соответствии с известными литературными данными [5].

В то же время ПЭТФ, набухший в н -пропаноле всего на 3%, обнаруживает значительное снижение T_c до 55°, т. е. почти на 20%. Из рис. 5 также следует, что при этом заметно снижается температура и теплота холодной кристаллизации ПЭТФ. Снижение теплоты кристаллизации от 31,5 до 8,75 Дж/г обусловлено, очевидно частичной кристаллизацией исходного аморфного ПЭТФ под действием н -пропанола при температуре набухания. Понижение T_c и температуры холодной кристаллизации свидетельствует об интенсивном пластифицирующем взаимодействии в полном соответствии с современными представлениями о механизме молекулярной пластификации аморфных [7] и кристаллических полимеров.

Таким образом, алифатические спирты, которые обычно считают ПАВ по отношению к ПЭТФ, т. е. не способными пластифицировать полимер [6], а взаимодействующими с ним на поверхности раздела фаз, оказываются также в определенных условиях весьма эффективными молекулярными пластификаторами, способными значительно понижать T_c полимера.

Однако как следует из рис. 4, величина равновесного набухания ПЭТФ в спиртах невелика и не превышает нескольких процентов. В то же время в результате холодной вытяжки ПЭТФ в тех же спиртах полимер захватывает на порядок большее количество низкомолекулярного компонента (рис. 3). Очевидно, что захваченная таким образом низкомолекулярная жидкость не растворяется в полимере, как это имеет место в случае молекулярной пластификации, рассмотренном выше.

Чтобы убедиться в этом, необходимо вспомнить, что в работах [8, 9] было показано, что в процессе холодной вытяжки в адсорбционно-активной среде в полимере образуется специфическая пористая структура, непрерывно изменяющаяся в ходе деформирования. На первых этапах растяжения в образце возникают и растут микротрещины, структура которых подробно описана в работе [3]. На этом этапе образуются поры с достаточно большими размерами, которые непрерывно заполняются окружающей жидкостью. В случае ПЭТФ этот процесс продолжается до удлинения 150–180%, когда в пористой структуре полимера сорбируется максимальное количество поверхностно-активной жидкости [10]. Дальнейшая деформация полимера приводит к коллапсу высокодисперсной структуры, в результате чего часть захваченной на первых этапах растяжения жидкости выделяется в окружающее пространство (явление синерезиса). В то же время такого рода склонение высокодисперсной структуры приводит к образованию пор столь малых размеров, что часть жидкости прочно захватывается этими порами в объеме полимера. Как показано в работе [10], эта жидкость может выделяться из полимера на протяжении многих недель и месяцев, однако значительное количество ее так прочно захватывается полимером, что не выделяется даже после выдерживания (кондиционирования) образца в комнатных условиях в течение года.

Таким образом, основное количество жидкости, введенной в полимер при его вытяжке в адсорбционно-активной среде, оказывается «запечатанным» в микропустотах в виде микроскопических включений, образующих отдельную фазу. Вывод подтверждается данными малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 6). Наличие асимметричного экваториального интенсивного диффузационного рассеяния свидетельствует о том, что в полимере имеется набор длинных узких пустот, ориентированных вдоль оси растяжения. При исследовании образца ПЭТФ, деформированного на воздухе с образованием шейки, заметного рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами не наблюдается. Естественно предположить, что такого рода пустоты возникают из-за неплотной упаковки фибрилл благодаря расположенной между ними жидкости. Об этом же свидетельствует и заметное уменьшение интенсивности малоуглового экваториального рефлекса, наблюдающееся в том случае, если съемку проводить через возрастающие интервалы времени после деформирования полимера в жидкой среде. Выделение жидкости из объема образца приводит к компактизации структуры, уменьшению числа и размера пор и снижению интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния.

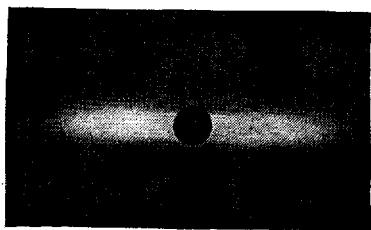


Рис. 6

Рис. 6. Малоугловая рентгенограмма образца ПЭТФ, растянутого на 400% в *n*-пропаноле (получена через 1 сут после деформации полимера)

Рис. 7. Зависимость предела текучести ПЭТФ, ориентированного в *n*-пропаноле (1), *n*-тексаноле (2) и *n*-деканоле (3), от количества захваченной полимером низкомолекулярной жидкости

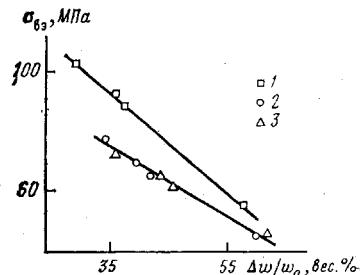


Рис. 7

Очевидно, что присутствующая в структуре полимера жидкость оказывает основное влияние на механические свойства полимера. В начальный момент времени после растяжения полимера в жидкой среде возникает высокодисперсная коагуляционная структура, содержащая большое количество захваченной жидкости и обладающая непрочной структурой. В процессе синерезиса жидкость выделяется из объема полимера (рис. 3), в результате чего структура становится все более плотной и прочной (рис. 2). Более подробно процессы такого рода рассмотрены в работе [11].

Естественно, что прочность коагуляционной структуры должна зависеть от природы и концентрации вводимой в полимер поверхностно-активной жидкости [12]. На рис. 7 представлены зависимости предела текучести от концентрации и природы введенной в ПЭТФ поверхностно-активной жидкости. Хорошо видно, что во всех случаях предел текучести линейно снижается с увеличением концентрации жидкости в полимере. Анализ зависимостей, представленных на рис. 7, позволяет высказать некоторые предположения о механизме действия этих добавок на механические свойства ориентированного ПЭТФ. В ряду жидких добавок, имеющих сходную химическую природу, наиболее эффективными оказываются жидкости, имеющие больший молекулярный вес. Если исходить из классических представлений о молекулярной пластификации, то эффективность пластификатора, имеющего меньший молекулярный вес, т. е. вносящего в полимер при прочих равных условиях, большую долю свободного объема, должна быть выше. Более того, как следует из рис. 4, *n*-пропанол более совместим с ПЭТФ, чем *n*-тексанол.

Влияние больших количеств алифатических спиртов на механические свойства ориентированного в жидких средах ПЭТФ можно непротиворечиво объяснить, если рассмотреть такой полимер как высокодисперсную коагуляционную структуру, содержащую различные количества ПАВ. Очевидно, что прочность такой структуры будет определяться количеством и прочностью коагуляционных узлов. Их число, очевидно, будет возрастать с уменьшением количества низкомолекулярного компонента в системе, чем и объясняется наблюдаемое увеличение предела текучести во времени для всех введенных в полимер жидкостей. В то же время прочность коагуляционных узлов определяется, в частности, величиной межфазного поверхностного напряжения на границе раздела фаз [12]. С этой точки зрения становится понятным, почему высшие спирты более эффективно снижают предел текучести ПЭТФ, чем *n*-пропанол. Как было ранее неоднократно показано [13, 14], поверхностная активность алифатических нормальных спиртов по отношению к ПЭТФ заметно возрастает с увеличением длины углеводородного радикала. Таким образом, появление предела текучести на кривых растяжения ориентированного в жидких средах ПЭТФ следует рассматривать как начало неупругого разрушения коагуляционной высокодисперсной фибриллярной структуры. Ес-

тественно ожидать, что наименее прочными будут коагуляционные узлы в такой структурной сетке, где в наибольшей степени понижена межфазная поверхностная энергия, т. е. в том случае, когда в полимере находится наиболее поверхностно-активная добавка. Другими словами, большие количества низкомолекулярных спиртов пластифицируют ориентированный ПЭТФ не по молекулярному механизму, а действуют главным образом на границе раздела фаз, т. е. являются в истинном смысле структурными или точнее межструктурными пластификаторами, согласно определению, данному в работе [7].

Таким образом, пластифицирующее действие нормальных алифатических спиртов на ПЭТФ, ориентированный в жидких средах, носит ярко выраженный двоякий характер. С одной стороны, такие жидкости мало совместимы с полимерами. Об этом свидетельствуют как плохая объемная набухаемость ПЭТФ в этих средах, так и выделение в отдельную фазу основного количества жидкости, захваченной полимером в процессе деформации. В то же время, как было показано выше, даже малые количества алифатического спирта, сорбированные ПЭТФ, приводят к значительному снижению T_c полимера и теплоты его холодной кристаллизации, что свидетельствует о весьма интенсивном взаимодействии полимер — низкомолекулярное вещество и молекулярном характере пластификации полимера. С другой стороны, большие количества низкомолекулярного компонента, выделенные в отдельную фазу, действуют по границам раздела структурных элементов полимера. Такого рода поверхностное действие низкомолекулярной жидкости определяется главным образом поверхностью активностью введенной добавки, которая может рассматриваться как структурный пластификатор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 238.
2. Волынский А. Л., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 859.
3. Kambour R. P. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
4. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, с. 204.
5. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 216.
6. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2121.
7. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982, с. 223.
8. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Греховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
9. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2727.
10. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 314.
11. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1855.
12. Яхнин Е. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1972.
13. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 212.
14. Ефимов А. В., Мухаммед Я., Шитов Н. А., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 433.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26.VII.1984

**FEATURES OF PLASTICIZATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE
WITH *n*-ALKANOLS**

**Volynskii A. L., Shitev N. A., Yarysheva L. M., Uzlova Ye. M.,
Lukovkin G. M., Kozlov P. V., Babeev N. F.**

S u m m a r y

The mechanical properties of PETP oriented in some *n*-alkanols medium and containing 30-60 weight % of the low-molecular component have been studied. The dependence of the flow limit of PETP oriented in the liquid media on content of the alcohol in the polymer was found. Near T_g nonoriented PETP was shown to swell in the same active liquids and as a result its T_g was essentially decreased. In PETP containing *n*-alkanols two types of plasticization were assumed to be realized: the molecular one caused by the small amount of the alcohol bound with the polymer and structural one related with the surface-active action of the large amount of the alcohol trapped by the porous structure of the polymer and forming the separated phase.