

УДК 541.64:539.3

О ДВУХ МЕХАНИЗМАХ ДЕЙСТВИЯ ФИЗИЧЕСКИ АГРЕССИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИАМИДА-6

Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Уколова Е. М.,
Козлова О. В., Вагина Т. М., Кечекян А. С.,
Козлов П. В., Бакеев И. Ф.

Исследованы механизм действия не вызывающих набухания жидких сред на ПА-6 с низким влагосодержанием и влияние пластифицирующей жидкости на ПА-6, равновесно набухший в этой же среде и деформированный в условиях одноосного растяжения. При деформации в пластифицирующей среде происходит включение дополнительных количеств жидкости в ПА-6, что приводит к дополнительному снижению модуля упругости полимера. Сделан вывод о двух механизмах действия жидких сред на структуру и механическое поведение ПА-6 – объемном (пластификационном) и поверхностном (адсорбционном).

Хорошо известно, что физически агрессивные среды могут сильнейшим образом влиять на механическое поведение и структурные перестройки полимера, деформируемого в таких средах [1, 2]. Механизм такого влияния обычно связывают с поверхностным, адсорбционным действием жидкой среды [3] или с объемным, пластифицирующим влиянием [4]. Оба эти эффекта различным образом влияют на механические свойства и структуру деформируемого полимера. Большое значение для механизма деформации имеет как исходная структура деформируемого полимера, так и его физическое состояние. Например, характер деформирования аморфного [5] и закристаллизованного [6, с. 400] ПЭТФ в адсорбционно-активных жидкостях средах оказался существенно различным, хотя в обоих случаях испытания проводили ниже T_c полимера. Увеличение температуры до области стеклования ПЭТФ резко уменьшает эффективность действия адсорбционно-активной среды на его механические свойства и подавляет образование и развитие микротреции, которые обычно наблюдаются при деформировании в таких средах стеклообразных полимеров [7]. Особым образом ведут себя и кристаллические полимеры, находящиеся выше T_c при их деформировании в пластифицирующих жидкостях средах [8, 9].

Действие жидких сред на полимеры весьма многообразно, в связи с чем возникает вопрос о том, какие именно факторы определяют тот или иной механизм их действия. Для ответа на этот вопрос необходимо реализовать различные виды влияния жидких сред на один и тот же полимер, так как описанные выше исследования проведены на различных объектах, что мешает их детальному сопоставлению и анализу. Цель данной работы – реализация двух механизмов действия жидких сред – адсорбционного и пластификационного на одном полимерном объекте – ПА-6.

Для исследований использовали промышленную неориентированную пленку ПА-6 марки ПК-4 толщиной 80 мкм с $M=2,3 \cdot 10^4$. Образцы перед испытанием выдерживали в экскаторе с 10%-ной относительной влажностью для получения образцов с малым влагосодержанием или в течение 1 сут в дистиллированной воде для получения образцов с максимальным влагосодержанием. В качестве жидких сред при деформировании использовали дистиллированную воду и органические растворители квалификации ч. и ч. д. а. Набухание ПА-6 в используемых жидкостях средах определяли весовым методом, механические испытания проводили на раз-

рывной машине FPZ-10 и динамометре модели «Instron» в условиях одноосного растяжения со скоростью 5 мм/мин.

Образцы для механических испытаний вырубали в виде двусторонних лопаток с рабочей частью 6×22 мм. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi-520». Образцы, предназначенные для электронно-микроскопических испытаний, после деформирования сушили в изометрических условиях в течение 12 ч, затем делали сколы вдоль направления вытяжки перпендикулярно плоскости образца. Микрорезы толщиной 20 мкм для оптико-микроскопических исследований делали с помощью санного микротома вдоль оси вытяжки перпендикулярно плоскости образца. В качестве иммерсионной жидкости использовали вазелиновое масло. В экспериментах по деформированию в парах растворителя для получения насыщенного пара достаточное количество растворителя помещали в сосуд для испытаний. После периодического встряхивания сосуда с растворителем в течение 5 мин считали, что пар близок к насыщению. Для получения сред с меньшим давлением пара из сосуда с воздухом, предварительно насыщенным парами растворителя, отбирали часть объема и вводили в нижнюю часть рабочего сосуда. Затем производили перемешивание в закрытом сосуде.

Проникание жидкости изучали на металлических прямоточных мембранных ячейках для высоких давлений на пленках ПА-6, предварительно деформированных в жидких средах на 100%.

Для ответа на поставленный вопрос в первую очередь было необходимо отобрать жидкие среды, которые действовали бы на полимер по различному механизму. С этой целью была изучена набухаемость ПА-6 в ряде жидких сред и отобраны жидкости, вызывающие максимальное набухание ПА-6, т. е. пластифицирующие жидкости (вода, *n*-пропанол) и практически не вызывающие набухание ненапряженного полимера, но действующие как адсорбционно активные среды (диоксан, ацетон). Необходимо отметить, что ПА-6 способен сорбировать влагу из воздуха в результате чего резко изменяются его свойства, в частности T_c [10]. Снижение T_c может быть столь сильным, что она окажется ниже комнатной температуры, при которой проводили исследование механических свойств и структуры.

Исследование физико-механических свойств в адсорбционно-активных средах проводили на образцах ПА-6 с малым исходным влагосодержанием (1,1% воды), в то время как поведение пластифицирующих жидкостей изучали на образцах с максимально большим влагосодержанием, т. е. на набухших до равновесия в воде (10,5% воды). Выбор этих условий диктовался тем, что наиболее ярко адсорбционно-активное действие жидких сред проявляется на образцах с малым исходным влагосодержанием, и, наоборот, пластифицирующее действие жидких сред наиболее эффективно для ПА-6 с большим исходным влагосодержанием.

На рис. 1 представлены кривые растяжения ПА-6 различного влагосодержания на воздухе, в пластифицирующих жидкостях (воде, *n*-пропаноле) и в адсорбционно-активных средах (ацетоне и диоксане). Хорошо видно, что в обоих случаях жидкие среды снижают механические характеристики полимера. Однако характер этого снижения различен. При использовании адсорбционно-активных сред не наблюдается заметного понижения начального модуля упругости материала, так как до начала деформации эти среды в полимер не проникают. При деформации в пластифицирующих жидкостях наблюдается понижение модуля, что и должно происходить в результате пластификации полимера [11]. Хотя в этом случае исходный полимер набухал до равновесия и до начала деформации содержал максимальное в этих условиях количество пластифицирующей жидкости, наблюдали дополнительное понижение его механических свойств при деформации в пластифицирующих средах.

Значительные различия наблюдаются также и в характере структурных перестроек деформируемого полимера. На рис. 2 представлены сканирующие электронные микрофотографии образцов ПА-6, деформированных в адсорбционно-активных средах и в пластифицирующей жидкости. В первом случае деформация полимера резко неоднородна и сопровождается возникновением и развитием специфических микротрещин, так же как обычно происходит при деформировании стеклообразных полимеров в подобных условиях [5, с. 29]. В то же время образец, деформированный

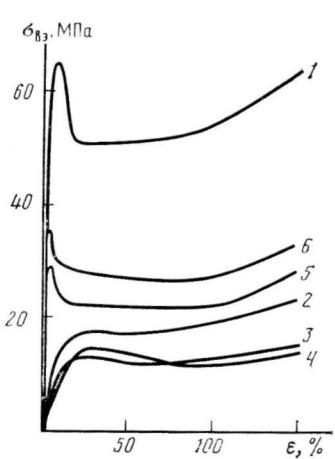


Рис. 1

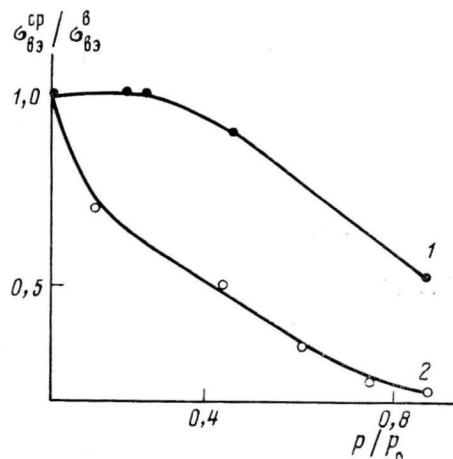


Рис. 4

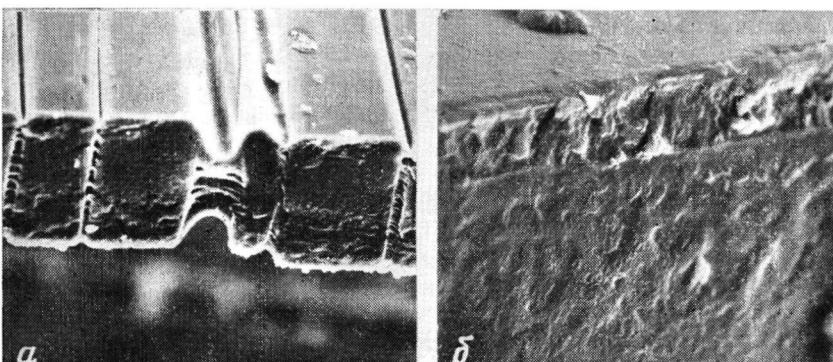


Рис. 2

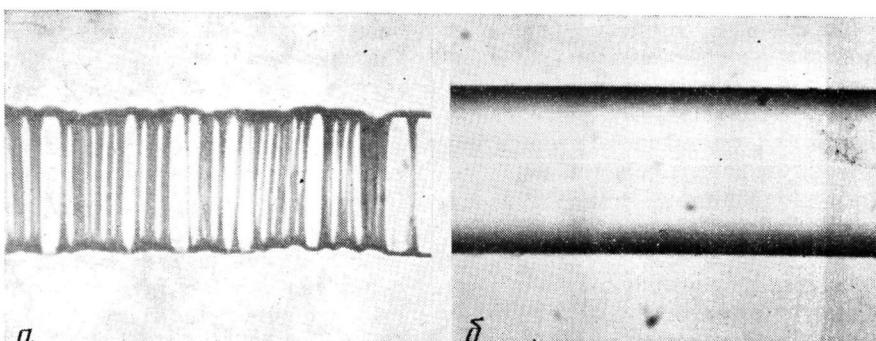


Рис. 3

Рис. 1. Кривые растяжения образцов ПА-6: образец, содержащий 1,1 (1) и 10,5% воды (2) (деформация на воздухе); образец, набухший до равновесия в воде (деформация в воде) (3) и набухший до равновесия в *n*-пропаноле (деформация в *n*-пропаноле) (4); образец, содержащий 1,1% воды (деформация в ацетоне (5) и диоксане (6))

Рис. 2. Сканирующие электронные микрографии образцов ПА-6, деформированных на 100% в диоксане (а) и равновесно набухшего в *n*-пропаноле и деформированного на 100% в *n*-пропаноле (б)

Рис. 3. Световые микрографии срезов образцов ПА-6, деформированных на 100% в растворе органического красителя в ацетоне (а) и в водном растворе красителя (б)

Рис. 4. Зависимости отношения предела выпущенной эластичности ПА-6 при деформации в парах среды σ_{B3}^{cp} к пределу выпущенной эластичности на воздухе σ_{B3} от относительного давления паров ацетона (1) и воды (2)

в пластифицирующей жидкости, достаточно однороден, и заметных нарушений сплошности нет, что сближает его по структуре с кристаллическими эластомерами, деформированными в пластифицирующих жидкых средах [8].

Необходимо отметить, что окружающая жидкая среда в обоих случаях проникает в полимер в процессе деформации. Захват адсорбционно-активных сред ПА-6 было подробно описано ранее [12, 13].

Включение дополнительных количеств пластифицирующей жидкости в ПА-6 в процессе его деформации, впервые обнаруженное в данной работе, составляет 8% в случае пропанола. Величина деформации составляет в обоих случаях 100%. В то же время оказывается, что характер проникновения активной жидкости в полимер в рассматриваемых случаях существенно различен. Этот вывод следует из результатов микроскопического исследования тонких поперечных срезов с образцов ПА-6, деформированных в жидких средах, в которые добавлен органический краситель – родамин С, служащий контрастирующим агентом.

На рис. 3 представлены микрофотографии срезов с образцов, деформированных в адсорбционно-активной и пластифицирующей средах. Хорошо видно, что в первом случае краситель проникает в полимер по отдельным микротрецинам, которые являются каналами для жидкой среды. В соответствии с развитыми ранее представлениями [5] такие микротреции пересекают все сечение полимерного образца и представляют собой систему взаимосвязанных микропустот, соединяющими их края. Очевидно, что транспорт жидкости в образующихся микропустотах осуществляется путем вязкого течения окружающей ААС. Во втором случае краситель вместе с окружающей жидкостью также проникает в полимер. Однако в этом случае проникновение жидкости происходит путем ее диффузии, о чем свидетельствует хорошо выраженный диффузионный фронт. Другими словами, в этом случае процесс принципиально ничем не отличается от обычного набухания кристаллического полимера. Фактически еще до начала деформирования полимер представляет собой набухший гель.

Дополнительное включение окружающей жидкости объясняется тем, что в процессе растяжения ПА-6 в первую очередь происходит деформация его аморфных областей, содержащих равновесное количество пластифицирующей жидкости. Такая деформация, очевидно, приводит к их разрывлению и частичной ориентации еще до начала неупругой деформации кристаллического каркаса. Согласно теории Флори [14], степень равновесного набухания полимера возрастает с увеличением вытяжки полимера. Следовательно, дополнительное включение пластифицирующей жидкости при растяжении равновесно набухшего до равновесного состояния полимера объясняется не возникновением в нем микропустот, а увеличением равновесной степени набухания под действием растяжения.

Этот вывод подтверждается и в экспериментах по изучению проникновения жидкости через пленки ПА-6, подвергнутые деформации в адсорбционно-активной среде и пластифицирующей жидкости. В случае образца, деформированного в адсорбционно-активной среде, наблюдается поток жидкости, подчиняющийся закону Пуазейля. Расчет размеров микропустот в таком образце дает значение среднего диаметра пор 14 нм. В то же время заметного потока жидкости через пленки ПА-6, деформированные в пластифицирующей жидкости, не наблюдается вплоть до давлений 2 МПа, хотя в процессе растяжения такой образец поглощает 8% окружающей жидкости. Полученный результат свидетельствует о том, что в первом случае действительно имеет место поток жидкости в микропустотах полимера, движущей силой которого является распад давления, определяющий процесс вязкого течения.

Во втором случае жидкость при деформации полимера проникает в полимер путем диффузии без образования микропустот. Движущей силой процесса диффузии является, как известно [15], градиент концентрации, а не перепад давления, в связи с чем и не наблюдается дополнительного переноса жидкости через ПА-6, деформированный в пластифицирующей жидкости.

Различие в механизмах действия адсорбционно-активных и пластифицирующих сред на ПА-6 наглядно проявляется и при действии газов соответствующей химической природы в зависимости от относительного давления паров. На рис. 4 представлены зависимости относительного понижения предела вынужденной эластичности ПА-6 при его деформировании в парах адсорбционно-активной и пластифицирующей жидкости. Хорошо видно, что и в парообразном состоянии такие среды действуют на ПА-6 различным образом. В то время как пластифицирующая среда понижает $\sigma_{\text{вн}}$ ПА-6 во всем интервале значений относительного давления пара, адсорбционно-активная среда имеет участок малых давлений пара, при которых понижения $\sigma_{\text{вн}}$ ПА-6 не наблюдается.

Очевидно, что при малых давлениях пары адсорбционно-активной среды не влияют на механические свойства ПА-6, так как они в полимер не проникают. Однако начиная с относительного давления 0,25 пары адсорбционно-активной среды начинают заметно снижать $\sigma_{\text{вн}}$ ПА-6, что, очевидно, объясняется началом конденсации паров в поверхностных дефектах полимера. С помощью уравнения Томсона — Кельвина [16]

$$d = \frac{4\gamma V_m 10^8}{RT \ln(p/p_s)}$$

(γ — поверхностное натяжение жидкости; V_m — мольный объем жидкой фазы; p_s — давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости; p — давление пара над вогнутой поверхностью; d — диаметр шарового мениска) можно рассчитать диаметр поверхностного дефекта, на котором начинается конденсация адсорбционно-активной среды. Эта величина составляет 2,2 нм. Именно появление жидкой фазы вызывает снижение $\sigma_{\text{вн}}$ ПА-6, сопровождающееся возникновением и развитием микротрещин. Следовательно, для осуществления адсорбционного понижения механических характеристик ПА-6 необходим его контакт с жидкой фазой адсорбционно-активной среды. Наличие жидкой фазы вызывает развитие микротрещин, и ее распространение в объем полимера происходит по системе микропустот путем вязкого течения.

В случае пластифицирующей жидкости (кривая 2) ее диффузия в ПА-6 из паровой фазы возможна при любых давлениях паров, в связи с чем понижение $\sigma_{\text{вн}}$ также наблюдается во всем интервале относительных давлений пара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев, 1975. 206 с.
2. Манин В. Г., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980. 248 с.
3. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1383.
4. Andrews E. H., Bevan L. Polymer. 1972. V. 17. № 3. P. 144.
5. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
6. Синевич Е. А., Быкова И. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1947.
7. Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 191.
8. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 804.
9. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1690.
10. Yokouchi M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 10. P. 1635.
11. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
12. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б, 1980. Т. 22. № 7. С. 486.
13. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23.. № 5. С. 1031.
14. Трилер Л. Введение в науку о полимерах. М., 1973. С. 210.

15. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М., 1978. 352 с.
16. Герасимов Я. И. Курс физической химии. Т. 1. М., 1969. С. 492.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
26.VI.1986

ON TWO MECHANISMS OF ACTION OF PHYSICALLY ACTIVE LIQUID
MEDIA ON MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE
OF POLYAMIDE-6

Volynskii A.L., Yarysheva L.M., Ukolova Ye.M., Kozlova O.V.,
Vagina T.M., Kechek'yan A.S., Kozlov P.V., Bakeev N.F.

S u m m a r y

The mechanism of action of liquid media not resulting in swelling on PA-6 with low content of moisture and the effect of the plasticizing liquid on PA-6 equilibriumly swelled in the same medium and strained in conditions of uniaxially stretching have been studied. The deformation in the plasticizing medium is shown to result in incorporation of additional amounts of a liquid into the polymer and additional decrease of its modulus of elasticity. The conclusion about two mechanisms of liquid media action on the structure and mechanical behaviour of PA-6 — volume (plasticizing) and surface (adsorptional) ones is made.