

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ДЕЙСТВИЕ ЖИДКИХ СРЕД ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ОБЛАСТИ ВТОРИЧНОГО РЕЛАКСАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА

Праздничный А. М., Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф.

Вторичный релаксационный переход при $T_{\text{рп}} < T_c$ изменяет механизм деформации аморфного и кристаллического ПЭТФ в адсорбционно-активной среде. В результате выше $T_{\text{рп}}$ вместо крейзов развиваются шейки. Это обусловлено ускорением диффузии жидкости в аморфную фазу полимера при размораживании внутримолекулярной подвижности, причем процесс диффузии не связан с наличием напряжений в полимере. Сорбционные явления придают экстремальный характер зависимости эффективности действия среды от скорости вытяжки ПЭТФ.

Природа влияния жидких сред на деформацию полимеров может изменяться вблизи температуры стеклования T_c [1, 2]. Однако изменение механических свойств и характера деформации полимера в адсорбционно-активных средах наблюдают и в области температур вторичных релаксационных переходов ($T_{\text{рп}}$) при температурах $T_{\text{рп}} < T_c$ [3]. Такие переходы связаны с изменением подвижности небольших (меньших сегмента) участков полимерной цепи. На интенсивность проявления и положение релаксационных переходов влияют введение наполнителей и пластифицирующих добавок [4], набухание полимера в органических жидкостях [5, 6], химическое строение или надмолекулярная структура полимера [5, 7, 8] и т. д. Можно предполагать, что факторы, влияющие на релаксационные процессы в полимере, окажут воздействие и на закономерности деформации полимеров в жидких средах. В нашей работе было изучено влияние кристаллизации на внутримолекулярную подвижность в ПЭТФ и на связанное с этим изменение действия жидкой среды при растяжении полимера в области $T_{\text{рп}}$.

Использовали пленки аморфного ПЭТФ промышленного изготовления с $M_n \sim 4 \cdot 10^4$ толщиной 100 мкм, содержащие ~0,1% наполнителя (двуокиси титана). Нужную степень кристалличности χ получали, помещая пленку на 1 ч в термокамеру с азотом, разогретую до заданной температуры ($T_0 = 380-490$ К). Отжиг происходил практически в изотермических условиях, так как время восстановления заданного температурного режима составляло 5–7 мин, а в дальнейшем колебания температуры не превышали ± 1 К. При выборе условий кристаллизации использовали данные работы [9]. После отжига рамку с пленкой извлекали из термокамеры и охлаждали на воздухе. Для механических испытаний образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части $5,26 \times 18,5$ мм. Растяжение на воздухе и в n -пропаноле проводили на испытательной машине «Инстрон» со скоростью $v = 0,05-50$ мм/мин по методике [10]. Степень кристалличности рассчитывали по плотности полимера, которую определяли экспресс-методом в растворе КI [11]. Для исследования внутримолекулярной подвижности методом РТЛ невакуумированные образцы облучали при 273 К. Облученные образцы разогревали со скоростью 0,17 град/с, регистрируя световое излучение с помощью фотоумножителя ФЭУ-79. Поверхность образцов изучали на микроскопе «Полар-Р 113».

Известно, что при компатных температурах влияние пропанола, в котором происходит растяжение аморфного и закристаллизованного ПЭТФ, на механические свойства полимера имеет адсорбционную природу: деформация ПЭТФ облегчается за счет снижения межфазной поверхностной энергии на границе среда – полимер [12]. При повышении температуры пределы вынужденной эластичности аморфного ПЭТФ на воздухе σ_0 и в

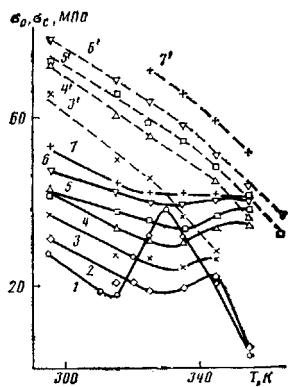


Рис. 1.

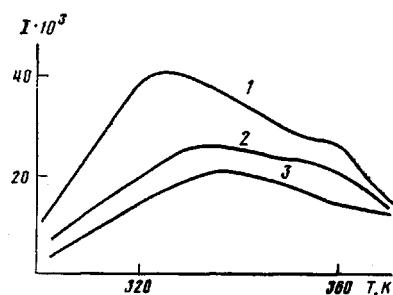


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости пределов вынужденной эластичности на воздухе σ_0 ($3'-7'$) и в пропаноле σ_c ($1-7$) для аморфного ПЭТФ (1) и закристаллизованного при 380 (2), 385 (3, 3'), 390 (4, 4'), 420 (5, 5'), 470 (6, 6') и 490 К ($7, 7'$). $v=5$ мм/мин

Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности РТЛ исходных образцов ПЭТФ аморфного (1) и закристаллизованных при 380 (2) и 390 К (3)

пропаноле σ_c постепенно снижаются. Однако при температурах выше 310 К величина σ_c продолжает убывать, тогда как значения σ_c аморфного ПЭТФ начинают резко возрастать и приближаться к значениям σ_0 . Такое снижение эффективности действия среды $(\sigma_0 - \sigma_c)/\sigma_0$ связали со вторичным релаксационным переходом в аморфном ПЭТФ [12]. Было предположено, что размораживание внутримолекулярной подвижности полимера в области $T_{\text{рп}}$ способно значительно ускорить диффузию небольших молекул жидкой среды в приповерхностный слой полимера, пластификация которого затрудняет развитие специфических микротрещин (крайзов). В результате деформация ПЭТФ в жидкой среде происходит также, как на воздухе.

Нами обнаружено, что температурная зависимость $\sigma_c - T$ немонотонна не только для аморфного ПЭТФ, но и для закристаллизованных образцов ПЭТФ (рис. 1). Величины σ_c при повышении температуры сначала уменьшаются, а в области 325–335 К увеличиваются и становятся примерно такими, как при растяжении на воздухе. Отметим, что начальные модули E_0 кристаллического ПЭТФ при испытании на воздухе и в жидкой среде оказываются одинаковыми.

В области температур, где появляется излом на графиках $\sigma_c - T$, внешняя картина деформации кристаллического ПЭТФ в пропаноле изменяется так же, как при растяжении аморфного ПЭТФ. Вместо образования множества крейзов, характерного для комнатных температур, на образцах развивается одна или несколько шеек. Общность наблюдаемых явлений позволила предположить, что аномальное изменение эффективности действия пропанола на кристаллический ПЭТФ, как и в случае аморфного материала, связано со вторичным релаксационным переходом.

Для подтверждения его существования в кристаллическом ПЭТФ был применен независимый метод — РТЛ. Оказалось, что на кривых РТЛ в области предполагаемого релаксационного перехода действительно имеется максимум (рис. 2). Положение максимума для закристаллизованного ПЭТФ сместилось по сравнению с аморфным полимером на 10–15 К, т. е. с 325 К в область 335–340 К. При этом максимум становился более размытым. Вершина максимума находилась примерно в середине температурного интервала, где происходило возрастание величин σ_c . Увеличение степени кристалличности ПЭТФ расширяло этот интервал, а также сглаживало обнаруженные аномалии на кривых $\sigma_c - T$ (рис. 1). Кроме того, кристаллизация ПЭТФ смешала температуру, при которой начинался рост величин σ_c , в сторону более высоких значений. Наиболее резкое

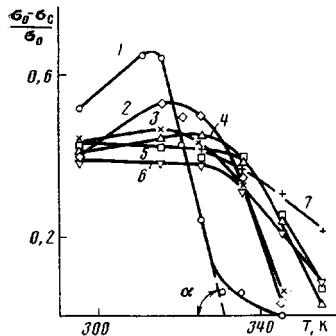


Рис. 3

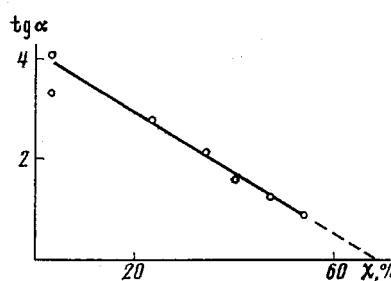


Рис. 4

Рис. 3. Термостабильность ПЭТФ в пропаноле на аморфный ПЭТФ (1) и закристаллизованный при 380 (2), 385 (3), 390 (4), 420 (5), 470 (6) и 490 К (7)

Рис. 4. Зависимость интенсивности влияния вторичного релаксационного перехода на деформацию ПЭТФ от степени кристалличности образцов

смещение наблюдали при переходе от аморфного к слабо закристаллизованному ПЭТФ ($T_g=380$ К), хотя их плотности были почти одинаковыми. Все это хорошо коррелировало с данными РТЛ.

Таким образом, и в аморфном и в кристаллическом ПЭТФ аномальный ход зависимости $\sigma_0 - T$ обусловлен влиянием вторичного релаксационного перехода. Кристаллизация «размывает» релаксационный переход. При этом изменения эффективности действия среды в области релаксационного перехода становятся менее выраженным, т. е. влияние релаксационного перехода на деформацию ПЭТФ в пропаноле ослабевает. Однако механизм этого влияния для кристаллического ПЭТФ остается, по-видимому, таким же, как для аморфного полимера.

Следует отметить, что механические свойства аморфного и слабо закристаллизованного ($T_g=380$ К) ПЭТФ при растяжении образцов в пропаноле отличаются довольно существенно (рис. 1), тогда как при измерении плотности и при рентгеноструктурном анализе различия оказываются незначительными. Это показывает, что деформация в жидкких средах, так же как измерение диэлектрических потерь [8], может служить чувствительным методом для выявления структурных перестроек в полимере.

Обнаружив, что влияние вторичного релаксационного перехода на деформацию ПЭТФ в жидкой среде зависит от структуры материала, мы попытались количественно охарактеризовать интенсивность этого влияния. В качестве такой характеристики было использовано отношение величин, отражающих изменение эффективности действия среды под влиянием релаксационного перехода и протяженность температурной области, в которой такое изменение происходит (рис. 3). Это отношение равно тангенсу угла наклона касательной к графику зависимости эффективности действия среды от температуры $\operatorname{tg} \alpha$ в области релаксационного перехода.

Зависимость величин $\operatorname{tg} \alpha$ от степени кристалличности ПЭТФ оказалась линейной (рис. 4), причем экстраполированная прямая пересекла ось абсцисс в точке $\chi=68\%$. Следовательно, при деформации ПЭТФ в адсорбционно-активной среде процессы, на которые влияет релаксационный переход, происходят в аморфной фазе полимера. При этом значительная доля аморфной фазы находится в таком состоянии, что на ее свойствах релаксационный переход вообще не сказывается. О связи интенсивности проявления релаксационных переходов с количеством аморфной фазы в ПЭТФ свидетельствуют и результаты работы [7]. Известно также, что диффузия низкомолекулярных жидкостей в полимеры происходит, как правило, по аморфным областям [13]. Поэтому характер зависимости $\operatorname{tg} \alpha - \chi$ подтверждает гипотезу о том, что обнаруженное нами влияние вторичного релаксационного перехода на деформацию ПЭТФ обусловлено диффузией жидкости в аморфную фазу полимера. Отметим, что значение $\chi=68\%$

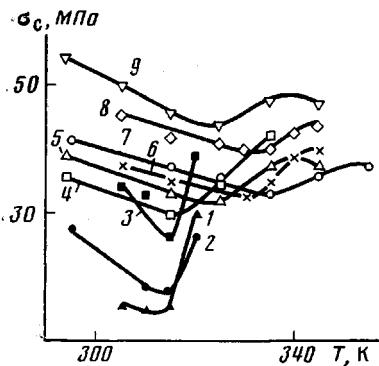


Рис. 5

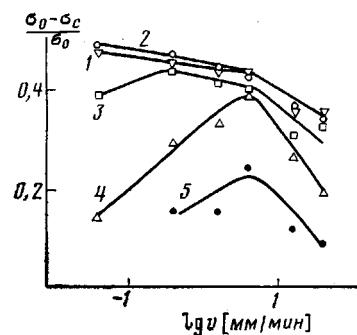


Рис. 6

Рис. 5. Температурные зависимости предела вынужденной эластичности для аморфного (1–3) и кристаллического ($\chi=40\%$) ПЭТФ (4–9) при растяжении в пропаноле со скоростью 0,05 (4), 0,5 (1, 5), 2 (6), 5 (2, 7), 20 (8), 50 мм/мин (3, 9)

Рис. 6. Зависимость эффективности действия пропанола на кристаллический ПЭТФ ($\chi=40\%$) от скорости растяжения при 295 (1), 315 (2), 325 (3), 335 (4) и 345 К (5)

близко к величине максимальной степени кристалличности (70%), которую удается получить [9] путем отжига ПЭТФ в самом «жестком» режиме (длительный отжиг при 528 К).

Изменение скорости растяжения v по-разному влияло на температурные зависимости σ_c аморфного и кристаллического ($\chi=40\%$) ПЭТФ. Графики $\sigma_c - T$ имели сходный вид, однако у аморфного ПЭТФ положение излома в области T_{pp} не зависело от v , а излом на соответствующих графиках кристаллического ПЭТФ смешается при изменении v (рис. 5). Во всем изученном интервале скоростей деформация аморфных и кристаллических образцов в пропаноле при комнатных температурах осуществлялась путем развития крейзов. Выше температур, соответствующих излому на кривых $\sigma_c - T$, крейзы переставали развиваться, и образец деформировался с образованием одной или нескольких шеек, как на воздухе.

Зависимость T_{pp} от скорости деформации связана, по-видимому, с неоднородностью аморфной фазы частично кристаллического полимера. Как уже отмечалось [12], изменение σ_c в области вторичного релаксационного перехода ПЭТФ обусловлено размораживанием внутримолекулярной подвижности и пластификацией поверхностного слоя полимера, приводящей к затуплению вершин крейзов. Чтобы изменение механических свойств стало ощутимым, в полимер за время эксперимента должно проникнуть определенное количество жидкой среды. Это количество зависит от числа «размороженных» участков макромолекул. Так как аморфную фазу частично кристаллического полимера образуют макромолекулы с различной конфигурацией («реснички», петли, проходные цепи), а конформационные перестройки носят термофлуктуационный характер, внутримолекулярная подвижность в области релаксационного перехода размораживается не сразу, а в некотором интервале температур. При этом вероятность конформационных изменений, позволяющих молекулам жидкости проникать в полимер, будет тем меньшей, чем ниже температура. Соответственно, чтобы влияние релаксационного перехода на деформацию частично кристаллического полимера в жидкой среде проявилось при более низкой температуре, нужно увеличить продолжительность эксперимента, т. е. снизить скорость растяжения. Этим объясняется смещение излома на кривых $\sigma_c - T$ при изменении скорости растяжения в интервале 0,05–5 мм/мин.

Переход через T_{pp} при повышении температуры не приводит к изменению величин E_0 образцов, растягиваемых в пропаноле. Следовательно, ускоренная диффузия среды в полимер при $T > T_{pp}$ может за время экспе-

римента вызвать пластификацию лишь сравнительно тонкого поверхностного слоя полимера. Однако этот процесс нельзя отождествлять с процессом активированной напряжением диффузии, который рассматривается в теории локальной пластификации полимеров [14]. Согласно этой теории, концентрация напряжений перед вершиной крейза может на много порядков увеличить коэффициент диффузии среды в полимер, так что материал в локальной микрообласти перед вершиной крейза успевает пластифицироваться. Это облегчает его деформацию и соответственно развитие крейза. Пластическая деформация полимера перед вершиной крейза снижает локальный уровень напряжений в прилегающих районах, и материал там остается непластифицированным.

Таким образом, активированная диффузия среды в напряженный полимер может способствовать развитию крейза в прежнем направлении, но не должна приводить к затуплению его вершины. Напротив, ускорение диффузии среды при $T \geq T_{\text{пп}}$ с имеющимися напряжениями непосредственно не связано. Такая диффузия будет продолжаться и после рассасывания избыточных напряжений в полимере. Толщина пластифицированного поверхностного слоя увеличится, что затруднит возникновение и развитие крейзов.

Отметим, что при $T \geq T_{\text{пп}}$ среда может диффундировать не только в область, окружающую вершину крейза или другой концентратор напряжений. Жидкость будут впитывать и поверхность образца, и стенки крейзов, изменяя тем самым условия проникновения среды к вершинам развивающихся крейзов.

По-видимому, именно этим обусловлено влияние скорости растяжения на характер температурных зависимостей σ_c . Закономерное смещение излома на кривых $\sigma_c - T$ к более высоким температурам при повышении v происходит лишь при $v \leq 5$ мм/мин. Превышение этой скорости влияет и на зависимость $\sigma_c - \lg v$. Величины σ_c образцов кристаллического ПЭТФ, растягиваемых при комнатных температурах, возрастают при переходе к 50 мм/мин гораздо резче, чем в предыдущем интервале скоростей. Эффективность действия среды при $v > 5$ мм/мин снижается (рис. 6). Это напоминает явления, происходящие в области критической скорости деформации [15]. Как полагают, ускорение вытяжки образца заставляет крейзы развиваться с такой скоростью, что жидкая среда не успевает проникать по растущему крейзу к его вершине и в полной мере облегчить там разрыв и перестройку межмолекулярных связей при деформации. В этих условиях поглощение жидкой среды стенками крейзов, связанное со вторичным релаксационным переходом, дополнительно ограничивает поступление жидкости к вершинам крейзов. Эффективность действия среды падает, а зародившиеся крейзы перестают развиваться. На их месте образуются шейки, т. е. полимер начинает деформироваться, как на воздухе.

При скоростях, гораздо меньших критической, миграция молекул жидкости к вершинам крейзов не является лимитирующей стадией. Выше $T_{\text{пп}}$ сорбционные явления в вершинах крейзов прерывают их рост, и величина $(\sigma_o - \sigma_c)/\sigma_o$ падает. Однако продолжительность сорбции уменьшается при повышении v . Среда соответственно не успевает пластифицировать достаточно толстый слой полимера и предотвратить появление крейзов, хотя адсорбционное снижение поверхностной энергии имеется. В работах [16, 17] показана возможность изменения механических свойств полимера при деформации в жидкой среде вследствие изменения соотношения интенсивностей процессов адсорбции и абсорбции. Этими же факторами обусловлено увеличение эффективности действия среды при повышении v в интервале 0,05–5 мм/мин для образцов ПЭТФ, растягиваемых при $T > T_{\text{пп}}$. В результате на графиках зависимостей $(\sigma_o - \sigma_c)/\sigma_o - \lg v$ при $T \geq T_{\text{пп}}$ появляется максимум (рис. 6).

Рассмотренная схема влияния жидкой среды на процесс растяжения ПЭТФ хорошо согласуется с макроскопической картиной деформации. Ниже $T_{\text{пп}}$ вытяжка образцов сопровождается развитием крейзов. Выше $T_{\text{пп}}$ при малых скоростях растяжения в среде на образцах возникает,

как правило, только одна шейка. В области, соответствующей максимуму на графиках $(\sigma_0 - \sigma_c)/\sigma_0 - \lg v$, количество шеек начинает расти. При дальнейшем увеличении v на рабочей части образца появляется множество шеек, даже если растяжение проводят при 345 К. Это показывает, что повышение v до некоторой критической величины действительно позволяет среди инициировать зарождение крейзов и при $T > T_{pp}$.

Таким образом, влияние вторичного релаксационного перехода на деформацию кристаллического и аморфного ПЭТФ в жидкой среде обусловлено диффузией жидкости в полимер, приводящей к его пластификации. Диффузионный процесс, по-видимому, не связан непосредственно с наличием напряжений в полимере, причем его проявление зависит от соотношения размеров молекул жидкости и величины «размороженных» участков полимерных цепей [12]. Это открывает возможности использования вторичных релаксационных переходов как для управления процессами перестроек структуры полимерных материалов при деформации в жидких средах, так и для регулирования проницаемости различных жидкостей через полимерные мембранны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тынны А. Н. Прочность и разрушение полимеров под действием жидких сред. Киев, 1975.
2. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 167.
3. Перцов Н. В., Синевич Е. А., Иванова Н. И. // Пласт. массы. 1972. № 2. С. 25.
4. Pizzoli M., Pezzin G., Ceccorulli G. // J. Makromolec. Sci. B. 1977. V. 14. № 2. P. 241.
5. Illers K. H., Breuer H. // J. Colloid Sci. 1963. V. 18. № 1. P. 1.
6. Illers K. H. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1972. B. 250. № 5. S. 426.
7. Ishida Y., Yamaji K., Ito H., Takayanagi M. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1962. B. 184. № 2. S. 97.
8. Ito E., Tajima K., Kobayashi Y. // Polymer. 1983. V. 24. № 7. P. 877.
9. Alfonso G. G., Redemonte E., Ponzetti L. // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 104.
10. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1383.
11. Хорошая Е. С., Ковригина Г. И., Алексеенко В. И. // Пласт. массы. 1961. № 10. С. 60.
12. Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 1914.
13. Peterlin A. // J. Makromolec. Sci. B. 1975. V. 11. № 1. P. 57.
14. Peterlin A., Olf H. G. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1975. № 50. P. 243.
15. Волынский А. Л., Алексеев А. Г., Заварова Т. Б., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 845.
16. Тынны А. Н., Колеватов Ю. А., Сошко А. И., Калинин Н. Г. // Физ.-хим. механика материалов. 1969. Т. 5. № 6. С. 677.
17. Сошко А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 8. С. 587.

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

Поступила в редакцию
7.II.1986

CRYSTALLIZATION EFFECT ON THE LIQUID MEDIA ACTION ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE UNDER STRAIN IN THE REGION OF THE SECONDARY RELAXATIONAL TRANSITION

Prazdnichnyi A. M., Sinevich Ye. A., Bakeev N. F.

Summary

The secondary relaxational transition below T_g changes the mechanism of deformation of amorphous and crystalline PET in adsorption-active medium. As a result at higher temperatures instead of crazes the necks are developed. This fact is related with acceleration of liquid diffusion into the amorphous phase after defreezing of the intramolecular mobility. This diffusion is not related with existence of stresses in a polymer. The sorption phenomena result in the extremal character of the dependence of efficiency of medium action on the rate of PET stretching.