

УДК 541.64:539.2

АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ КРЕЙЗОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

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

При замещении жидкой среды в крейзах ПЭТФ раствором поверхности-активного вещества на высокоразвитой внутренней поверхности крейзов образуется адсорбционный монослой, способствующий стабилизации их структуры. Процесс адсорбции лимитируется диффузией крупных молекул добавки в жидкости, заполняющей крейзы. Поверхностная активность добавок позволяет вводить их в полимер в значительных количествах даже из весьма разбавленных растворов.

Растяжение аморфных полимеров в адсорбционно-активных жидкостях (AAC) часто сопровождается возникновением и развитием специфических микротрещин — крейзов, обладающих микропористой структурой с большой внутренней поверхностью. В процессе растяжения крейзы захватывают жидкую среду вместе с растворенными в ней добавками. Таким способом удается вводить в полимер значительные (десятк процентов) количества модифицирующих добавок [1]. Добавка может быть введена в микропористый материал и после растяжения — путем замещения AAC в крейзах раствором, содержащим добавку. При использовании добавок типа неорганических солей, не обладающих заметной поверхностью активностью, их конечное содержание в полимере определяется в основном объемом микропор в крейзах и концентрацией добавки в AAC или в замещающей жидкости. Поэтому для введения в полимер больших количеств такой добавки пригодны лишь концентрированные растворы. Напротив, поверхности-активные добавки могут концентрироваться внутри крейзов в результате адсорбции на высокоразвитой внутренней поверхности. Цель настоящей работы — изучение адсорбции ПАВ классического типа в крейзах ПЭТФ и влияния адсорбционных слоев на свойства получаемого материала.

Использовали пленки аморфного ПЭТФ с $M_n \sim 4 \cdot 10^4$ промышленного изготовления толщиной 100 мкм, содержащие ~0,1% наполнителя (двухокиси титана). Образцы в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части $5,26 \times 18,5$ мм растягивали при комнатной температуре со скоростью $9 \cdot 10^{-3}$ — $4,5 \cdot 10^{-2}$ см⁻¹. В качестве AAC использовали *n*-пропиловый спирт, водные и пропанольные растворы олеата натрия, а для замещения AAC в крейзах после вытяжки — водные и пропанольные растворы ряда поверхности-активных веществ (олеата натрия, синтанола, алкилсульфоната натрия, холевокислого натрия), а также водные растворы иодистого калия. Количество сорбированного вещества оценивали по привесу образцов, высущенных на воздухе до постоянного веса.

Деформация аморфного ПЭТФ при вытяжке в пропаноле и его водных растворах осуществляется путем образования и развития крейзов. Действие среды имеет при этом адсорбционную природу и связано с уменьшением межфазной поверхностной энергии на границе среда — полимер [2]. Однако возможность деформации по такому механизму требует непрерывной подачи молекул среды к местам перестройки и разрыва межмолекулярных связей в полимере, в данном случае — к вершинам крейзов и к местам вытяжки микрофибрил из стенок крейзов. Нарушение непрерывности подпитки прерывает развитие крейзов. Это происходит, например, когда повышение температуры усиливает впитывание среды в стенки

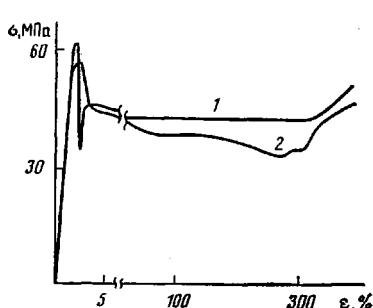


Рис. 1

Рис. 1. Диаграммы растяжения образцов ПЭТФ на воздухе (1) и в 0,5%-ном водном растворе олеата натрия (2) со скоростью $9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

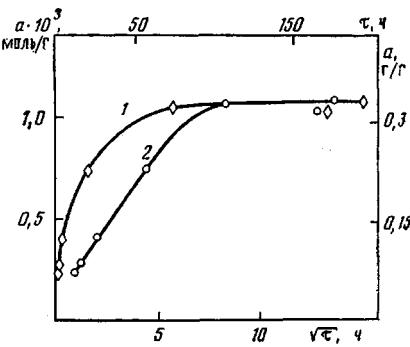


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость адсорбции олеата натрия из 1%-ного водного раствора образцами ПЭТФ, растянутыми в пропаноле на 100% от продолжительности адсорбции τ (1) и $\sqrt{\tau}$ (2)

крайзов [3] или когда скорость растяжения увеличиваются настолько, что среда не успевает мигрировать к вершинам крайзов [4]. В таких случаях влияние среды на механические свойства полимера ослабевает, и его деформация происходит с образованием шейки, как на воздухе.

При растяжении ПЭТФ в водных растворах олеата натрия, который является типичным поверхностно-активным веществом, поверхность образца сразу же покрывалась множеством мелких крайзов. Однако в использованном интервале скоростей ($9 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) получить материал с развитой микропористой структурой не удалось. Уже на первых стадиях растяжения возникла шейка, и дальнейшая деформация была связана с ее распространением на всю рабочую часть. Соответствующие кривые «напряжение σ — деформация ε » напоминали полученные при растяжении ПЭТФ на воздухе или в воде, которая в данных условиях вытяжки также является неактивной средой (рис. 1). По-видимому,ному развитию крайзов при деформации в водных растворах олеата натрия с такими скоростями мешали затруднения стерического и кинетического характера, влияющие на миграцию крупных молекул ПАВ внутри растущих крайзов.

При этом могла сказываться и адсорбция ПАВ на элементах микропористой структуры крайзов, в результате чего среда внутри крайза обеднялась активным компонентом, а поперечное сечение микропор уменьшалось. Поэтому адсорбцию ПАВ изучали на образцах ПЭТФ, в которых система хорошо развитых крайзов была создана путем предварительной вытяжки со скоростью $9 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ на 100% в *n*-пропиловом спирте. Эти образцы извлекали из зажимов, выдерживали сутки в пропаноле для стабилизации свойств и во влажном состоянии переносили в раствор ПАВ, замещающий пропанол в микропорах крайзов. Замещение проводили также в водных растворах КІ и в чистой воде. Через определенное время образцы взвешивали во влажном состоянии и после высушивания. Выдерживание микропористого ПЭТФ в насыщенном (~2 вес.%) пропанольном растворе олеата натрия почти не влияло на вес высушенных образцов. После суточной выдержки в 2%-ном водном растворе олеата натрия привес высушенных образцов составил 28%. Эти данные были сопоставлены с результатами определения объема микропор в крайзах по изменению размеров образцов и по привесу образцов во влажном состоянии. Оценка показала, что концентрация олеата натрия в микропорах крайзов влажных образцов достигает 75%, т. е. более чем на порядок превышает концентрацию раствора, в котором выдерживали образцы. Концентрирование ПАВ в микропористом образце было вызвано, по-видимому, адсорбцией ПАВ на внутренней поверхности крайзов.

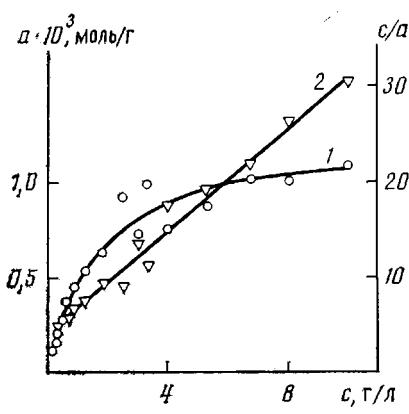


Рис. 3

Рис. 3. Изотерма адсорбции олеата натрия из водных растворов образцами ПЭТФ, растянутыми в пропаноле на 100% (1), и ее анаморфоза в координатах уравнения Ленгмюра (2)

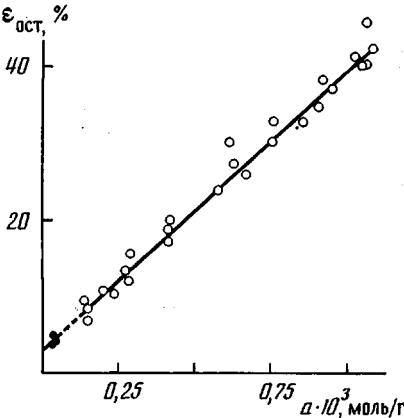


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость остаточной деформации после высушивания образцов ПЭТФ, растянутых на 100% в пропаноле, от величины адсорбции олеата натрия из водных растворов. Темные точки – замещение пропанола водой. Пояснения в тексте

Чтобы проверить это, исследовали закономерности адсорбции a олеата натрия из водных растворов. Оказалось, что адсорбция во времени вначале быстро возрастает, а затем запределяется. В координатах $a - \sqrt{t}$ начальный участок зависимости является прямолинейным (рис. 2). Это означает, что в процессах переноса адсорбата по микропорам внутри крейзов лимитирующей стадией является объемная диффузия ПАВ, а не поверхностная диффузия по стенкам крейзов или вязкое течение раствора.

При изучении зависимости привеса высушенных образцов ПЭТФ от концентрации с ПАВ в растворе было обнаружено, что полученная кривая хорошо спрямляется в координатах $c/a - c$, т. е. является ленгмюровской изотермой мономолекулярной адсорбции (рис. 3). Это позволило рассчитать по уравнению Ленгмюра $c/a = 1/(a_m K) + c/a_m$ предельную адсорбцию a_m и константу K . Для образцов ПЭТФ, предварительно растянутых в пропаноле на 100% и освобожденных из зажимов, получили значение $a_m = 0,36$ г/г полимера. Отметим, что максимальный привес образцов, выдержанных в 1%-ном растворе олеата натрия до насыщения (3–8 сут), довольно хорошо совпадал с расчетным значением a_m . Таким образом, полимолекулярная адсорбция не имела места, и на внутренней поверхности крейзов образовывался монослой ПАВ. Это позволило оценить удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ полученного микропористого материала. Используя значение a_m и учитывая, что при вертикальном расположении в плотном монослое одна молекула олеата натрия занимает площадь $S_0 = -28,2 \text{ } \text{\AA}^2$ [5], рассчитали $S_{\text{уд}} = 200 \text{ m}^2/\text{г}$ полимера.

Совпадение расчетного значения a_m с максимальным привесом образцов и объемный характер диффузии показывают, что большинство доступных для адсорбции пор в крейзах имеет поперечный размер не менее двух длин (1,9 нм [6]) молекул адсорбата, т. е. ≥ 4 нм. Не исключено, что отсутствие полимолекулярной адсорбции является признаком ограниченности поперечного размера микропор, не позволяющего образоваться хотя бы двум адсорбционным слоям. В таком случае следует ожидать, что размер микропор в крейзах влажных образцов ПЭТФ не превышает 8–10 нм.

Рассчитанная величина удельной поверхности может быть несколько заниженной из-за наличия пор малого размера, в которые олеат натрия проникнуть не в состоянии. Тем не менее адсорбция из растворов ПАВ, способного создавать плотные мономолекулярные соли, может служить простым способом оценки величин $S_{\text{уд}}$ и размера микропор в крейзах.

Наряду с олеатом натрия в экспериментах по адсорбции были использованы водные растворы других ПАВ (ситанола, алкилсульфоната натрия, холевокислого натрия), различающихся ММ, длиной молекул и величиной S_0 . Предельная адсорбция этих ПАВ из 1%-ных водных растворов также оказалась значительной (0,1–0,2 г/г) хотя была в 1,5–3 раза меньшей, чем у олеата натрия. При этом существенно, что адсорбция ПАВ проводили из неактивной в адсорбционном смысле среды, т. е. исключали конкурирующий процесс адсорбции растворителя. Действительно, когда пропанол замещали пропанольным раствором олеата натрия, в котором адсорбционно-активными являются оба компонента, адсорбция олеата натрия была незначительной.

Если пропанол в крейзах замещали на водные растворы иодистого калия, не обладающего поверхностной активностью по отношению к ПЭТФ, количество КI в высушенных образцах определялось концентрацией раствора и объемом крейзов. Усадка влажного образца при подобной замене сред оказывалась такой же, как при замещении пропанола водой. При использовании 1%-ного раствора КI остаточная деформация после высушивания $\varepsilon_{ост}$ была такой же, как при удалении чистой воды из крейзов (4–5%), а количество КI в образцах не превышало 1%.

Адсорбция из растворов, как подчеркивалось в работе [7], является эффективным методом исследования структуры полимеров с развитыми крейзами. Действительно, увеличение количества адсорбированного олеата натрия примерно втрое при повышении предварительной деформации образцов с 50 до 150% позволяет заключить, что в этом интервале структура крейзов ПЭТФ остается неизменной. Снижение адсорбции олеата натрия более чем в три раза на образцах, предварительно высушенных в изометрическом состоянии после растяжения в пропаноле на 100%, может свидетельствовать о том, что при коагуляции микрофибрил в крейзах во время высушивания образуются агрегаты, диаметр которых примерно втрое больше, чем у исходных микрофибрилл.

Микропоры в крейзах влажного образца содержат не только олеат натрия, но и воду. Высушивание образцов в свободном состоянии сопровождается усадкой в продольном направлении, причем $\varepsilon_{ост}$ и привес образца оказались связанными линейной зависимостью (рис. 4). Изменение объема образца по сравнению с начальными размерами соответствовало объему захваченного олеата натрия, иначе говоря, введенное вещество заполняло после высушивания практически весь объем микропор. Оказалось также, что при высушивании в свободном или изометрическом состоянии привес образца одинаков, т. е. олеат натрия не выдавливается из крейзов. Однако прочность адсорбционного слоя в наших образцах была недостаточной для того, чтобы образовать жесткий каркас и предотвратить сворачивание микрофибрилл в крейзах при высушивании образцов в свободном состоянии. Тем не менее возможно, что адсорбционные слои ПАВ не только снижают усадку за счет заполнения пор, но и в определенной мере способствуют сохранению структуры крейзов.

Так, например, высушенные образцы ПЭТФ с крейзами, заполненными олеатом натрия, способны пептизироваться в воде. За 1 ч выдержки в воде привес образцов, у которых $\varepsilon_{ост}=45\%$, увеличивается с 36 до 40%, а сами образцы удлиняются на 6%, что связано, видимо, с гидратацией адсорбционных слоев олеата натрия, образовавших оболочки вокруг микрофибрилл в крейзах. Образцы ПЭТФ с крейзами, не содержащими ПАВ, не пептизируются. Это показывает также, что адсорбционные слои влияют на взаимодействие микропористой матрицы с определенными жидкостями. Подобный эффект может быть использован в процессах мембранныго разделения смесей [8]. Кроме того, создание прочных адсорбционных слоев, изменяющих эффективное сечение микропор в крейзах, представляется удобным способом регулирования проницаемости и фильтрующих свойств крейзованного полимера.

Более длительное выдерживание в воде позволяет отмыть часть олеата натрия из микропор. После вымачивания образцов ПЭТФ с привесом 29% в течение 16 сут их привес уменьшался на 5%, т. е. вымывалось

~20% введенного олеата натрия. Вымывание части ПАВ из крейзов наблюдалось как для высушенных, так и для влажных образцов. Это указывает на физический характер и обратимость адсорбции олеата натрия. Поэтому неудивительно, что по мере отмыки ПАВ величина $\varepsilon_{ост}$ после высыпивания образцов уменьшается.

Чтобы выяснить механизм замещения одной адсорбционно-активной среды (пропанола) на другую (водный раствор олеата натрия), была исследована кинетика изменения длины образца во время этого процесса. Известно [1], что замещение жидких сред может сопровождаться значительной усадкой неэнтропийной природы. Это связывают с изменением межфазной поверхностной энергии на границе среда — полимер. При снижении поверхностной активности среды высокодисперсная структура крейзов стремится сократить удельную поверхность, что и приводит к усадке образца, находящегося в свободном состоянии. Оказалось, что при замещении пропанола водным раствором олеата натрия основная усадка влажных образцов идет в начальный период времени (~1 ч), когда адсорбция олеата натрия из раствора еще невелика. По-видимому, сначала в крейзах происходит быстрая замена молекул пропанола на молекулы воды из раствора, а процесс адсорбции ПАВ лимитируется диффузией сравнительно крупных молекул олеата натрия по микропорам крейзов. Длительность данного процесса составляет несколько десятков часов (рис. 2).

Отметим, что вымывание олеата натрия из влажных образцов ПЭТФ происходит гораздо медленнее. Если образец, выдержаный в растворе олеата натрия до получения предельных значений адсорбции, перенести в воду, то после 16-суточного вымачивания содержание олеата натрия в образце уменьшается всего лишь с 0,29 до 0,22 г/г. Это еще раз подтверждает, что основное количество олеата натрия внутри крейзов находится в адсорбционных слоях, а не в объеме жидкости, заполняющей крейзы. Результаты показывают также, что расчет $S_{уд}$ по величине предельной адсорбции ПАВ может давать заниженные значения, поскольку ПАВ адсорбируется в уже частично сконденсировавших крейзах. Однако связанная с этим ошибка не очень велика, поскольку усадка влажных образцов при замене пропанола на 1%-ный водный раствор олеата натрия не превышает 10%.

Таким образом, при адсорбции ПАВ типа олеата натрия на высокоразвитой внутренней поверхности крейзов ПЭТФ образуются мономолекулярные слои адсорбента, существенно влияющие на свойства полученного материала. Скорость процесса адсорбции в данном случае лимитируется диффузией ПАВ в жидкости, заполняющей микропоры крейзов. Аналогичную роль должны играть диффузионные ограничения и в процессах адсорбции из растворов других веществ с крупными молекулами (высокомолекулярных соединений, органических красителей и т. д.). Полученные результаты показывают, что поверхностная активность добавки позволяет вводить в полимер значительные ее количества даже из весьма разбавленных растворов. Создание адсорбционных слоев и дальнейшая их модификация может оказаться удобным способом стабилизации микропористой структуры крейзов, а также регулирования ее геометрических параметров и взаимодействия с окружающей средой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 189 с.
2. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1303.
3. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров под действием жидких сред. Киев, 1975.
4. Волынский А. Л., Александров А. Г., Заварова Т. Б., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 845.
5. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. Воюцкого С. С., Панич Р. М. М., 1974. С. 91.
6. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. М., 1963. 472 с.

7. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2727.
8. Козлова О. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986. 21 с.

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

Поступила в редакцию
17.X 1986

SURFACTANTS ADSORPTION IN MICROPOROUS STRUCTURE
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE CRAZES

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

Summary

Substitution of the liquid medium in PETP crazes with surfactant solution is accompanied by formation of the adsorptional monolayer on the internal surface of crazes promoting stabilization of their structure. Adsorption is limited by diffusion of large additive molecules in a liquid filling crazes. Surface activity of additives permits to introduce them into a polymer in essential amounts even from very dilute solutions.