

УДК 541.64:539.3

© 1989 А. Л. Волынский, О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева,  
Н. Ф. Бакеев

**ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА РАЗЛИЧНЫХ ТОЛЩИН  
В ЖИДКИХ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ**

Изучено влияние исходной толщины пленок ПЭТФ на процесс их деформирования в жидких адсорбционно-активных средах. Методами пропицания жидкости под действием градиента давления, динамометрии и электронной микроскопии установлено, что геометрия исходного образца существенно влияет как на процесс инициирования и роста крейзов, так и на процесс их коагуляции непосредственно в жидкости при деформировании.

К настоящему времени процессы, протекающие в полимерах при их деформировании в жидких адсорбционно-активных средах (AAC), изучены достаточно подробно [1]. Главной особенностью деформации полимера в жидкой среде является возникновение и развитие специфической высокоразвитой пористой структуры. Установлено, что факторами, определяющими структуру и свойства возникающего материала, являются природа деформируемого полимера и жидкой AAC, скорость деформирования полимера, величина приложенной нагрузки при вытяжке в режиме ползучести и т. д. [2–5]. В отличие от случая деформирования полимера на воздухе с образованием шейки характер деформации в жидкой среде оказывается весьма чувствительным и к геометрическим параметрам образца. В немногочисленных работах [6, 7] было показано, что толщина исходной полимерной пленки во многом определяет механический отклик полимера при деформации в AAC. Таким образом, можно ожидать, что масштабный фактор также значительно влияет на структуру и свойства полимера, деформированного в AAC. В настоящей работе на примере аморфного стеклообразного ПЭТФ различной толщины исследованы особенности структуры и свойств высокодисперсного ориентированного материала, полученного при холодной вытяжке полимерных пленок в AAC.

Объектом исследования служили пленки аморфного стеклообразного неориентированного ПЭТФ толщиной 50, 100 и 300 мкм. Пленки ПЭТФ растягивали в среде *n*-пропилового спирта до требуемых степеней удлинения со скоростью 5 мм/мин. Проницаемость *n*-пропилового спирта через деформированные пленки ПЭТФ изучали на приборах ФМ02 при давлении 0,5 МПа, причем исследуемые пленки находились в изометрическом состоянии для предотвращения их усадки. Механические испытания образцов проводили на универсальной разрывной машине «Instron». Микрофотографии пленок ПЭТФ, деформированных в AAC, получали с помощью электронного сканирующего микроскопа «Hitachi».

На рис. 1 представлены зависимости проницаемости *n*-пропанола, протекающего под давлением через пленки ПЭТФ различной толщины, деформированные в *n*-пропаноле, от степени их вытяжки. Хорошо видно, что все пленки проницаемы для жидкости. Это свидетельствует о том, что возникающие в процессе холодной вытяжки крейзы пронизывают все поперечное сечение полимера и являются открытыми и сквозными. Зависимость проницаемости *n*-пропанола через деформированные пленки от давления носит линейный характер, и, следовательно, течение жидкой среды по порам может быть описано моделью Пуазейля. Все

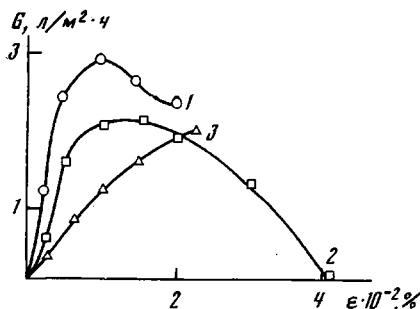


Рис. 1

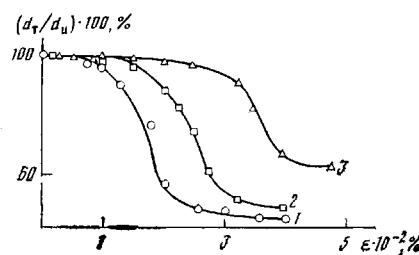


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость проницаемости  $G$   $\mu$ -пропанола через пленки ПЭТФ толщиной 50 (1), 100 (2) и 300 мкм (3), деформированные в  $\mu$ -пропаноле, от степени вытяжки  $\epsilon$  при градиенте давления 0,5 МПа

Рис. 2. Зависимость относительного изменения толщины  $d_t/d_u$  ( $d_t$  – текущая толщина пленок,  $d_u$  – исходная) образцов ПЭТФ от степени вытяжки полимера в ААС

приведенные на рис. 1 зависимости носят экстремальный характер, что вполне согласуется с ранее предложенным механизмом деформирования полимеров в жидкых ААС. Согласно этим представлениям под действием нагрузки и ААС в полимере возникают крейзы, прорастание которых через все поперечное сечение образца обуславливает появление проницаемости через них  $\mu$ -пропанола. По мере увеличения степени вытяжки полимера в ААС происходит уширение крейзов, что вызывает увеличение проницаемости жидкости через образцы на начальных этапах растяжения. При дальнейшей вытяжке полимера в ААС начинается коллапс высокодисперсной структуры крейзов, сопровождающийся снижением проницаемости.

Следствием столь сложной эволюции структуры крейза в процессе деформирования является экстремальная зависимость целого ряда свойств деформируемого полимера от степени вытяжки [8, 9], в том числе и проницаемости (рис. 1). Можно заключить, что при увеличении степени вытяжки полимера в ААС во всех случаях наблюдается снижение проницаемости по причинам, отмеченным выше. Однако в зависимости от толщины пленки ПЭТФ, деформированного в жидкости, проницаемость снижается при различных степенях удлинения. Чем толще пленка, тем при большей степени удлинения начинается спад проницаемости. Это обстоятельство указывает на весьма необычную особенность изучаемых систем. Как следует из рис. 1, существуют такие степени вытяжки полимера в ААС, при которых абсолютное значение проницаемости для толстых пленок выше, чем для тонких. Поскольку во всех случаях был взят один и тот же полимер, через который под давлением проникает одна и та же среда, полученный результат прямо свидетельствует о зависимости структуры получаемых пористых мембран от толщины исходной пленки, взятой для растяжения в ААС.

Возникает вопрос о природе обнаруженного явления. Так как экстремальная зависимость проницаемости обусловлена коллапсом высокодисперсной пористой структуры полимера при высоких степенях его удлинения, можно предположить, что начало этого процесса связано с толщиной исходной полимерной пленки. Такого рода коллапс структуры макроскопически проявляется в изменении толщины деформируемой пленки, и, следовательно, ее изменение по мере развития деформации может охарактеризовать данный процесс.

На рис. 2 представлены зависимости относительного изменения толщины пленок ПЭТФ в процессе их вытяжки в ААС. Видно, что для пленок различной толщины этот процесс протекает существенно неодинаково. Чем тоньше пленка, тем раньше начинается в ней коллапс высокодисперсной структуры и связанное с ним уменьшение толщины образца. Увеличение толщины исходной пленки не только сдвигает на-

Рис. 3. Зависимость характеристической проницаемости  $Gd$   $\text{н-пропанола}$  через пленки ПЭТФ толщиной 50 (1), 100 (2) и 300 мкм (3), деформированные в  $\text{н-пропаноле}$ , от степени их вытяжки

Рис. 4. Деформационные кривые растяжения пленок ПЭТФ толщиной 50 (1), 100 (2) и 300 мкм (3) в ААС

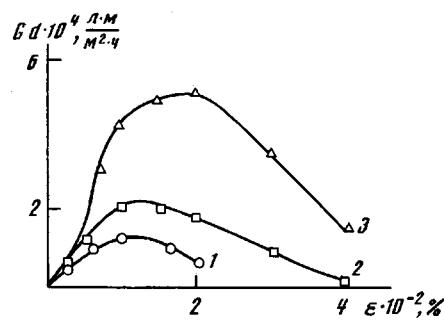
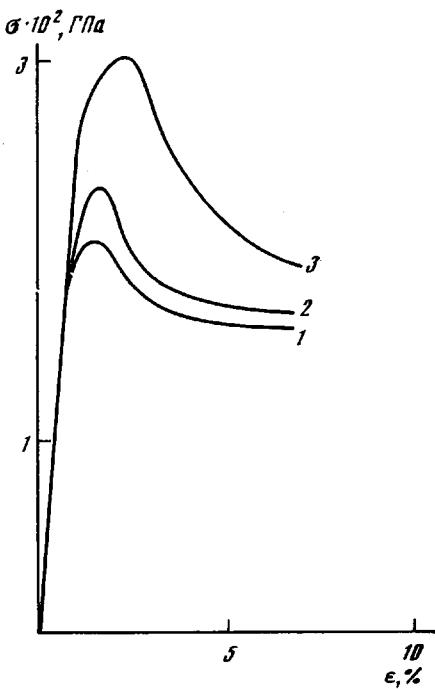


Рис. 3



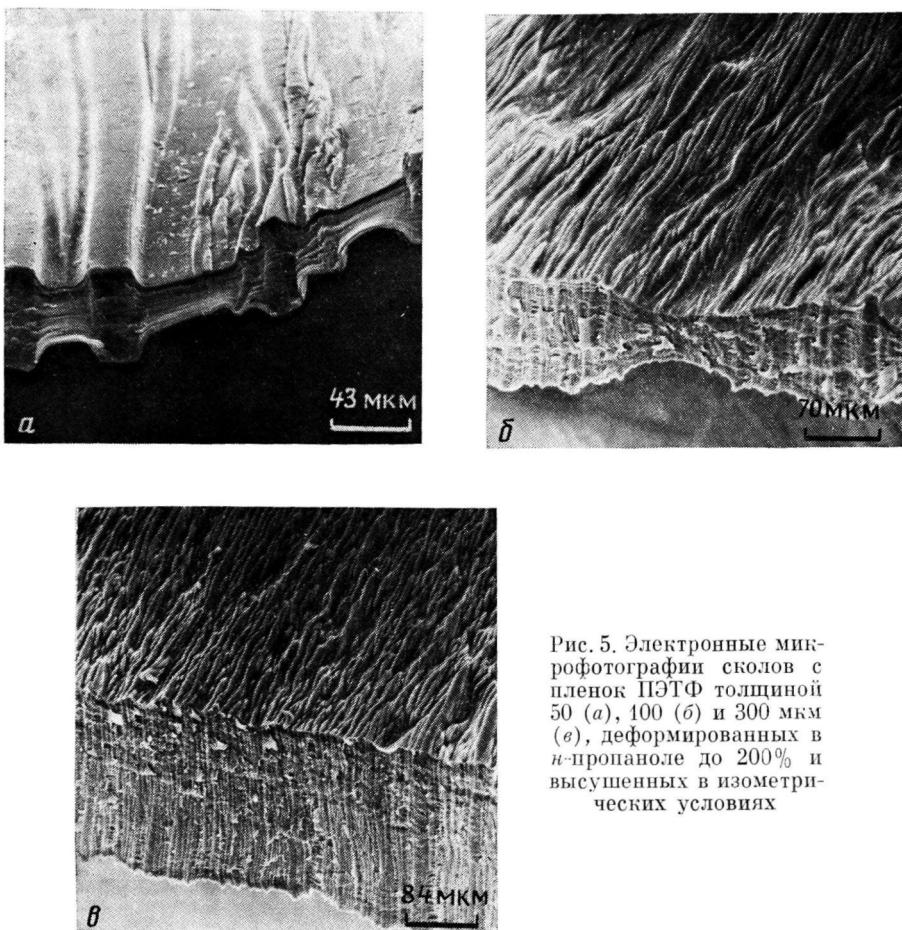


Рис. 5. Электронные микрографии сколов с пленок ПЭТФ толщиной 50 (а), 100 (б) и 300 мкм (в), деформированных в *n*-пропаноле до 200% и высушенных в изометрических условиях

ка, тем выше напряжение, и наоборот. Такие различия обусловлены тем, что в нагружаемом в ААС полимере возникают и растут крейзы. Их рост и определяет спад напряжения, приводящий к появлению предела вынужденной эластичности и его дальнейшее понижение вплоть до области плато. Очевидно, что чем толще пленка, тем большее время (при прочих равных условиях) необходимо крейзу для того, чтобы пересечь все поперечное сечение полимера, и тем позже произойдет спад напряжения. Но чем дольше образец находится в ААС под высоким напряжением, тем большее число крейзов в нем инициируется и растет. Подробнее механизм указанных явлений рассмотрен в работе [10].

Этот вывод полностью подтверждается данными электронно-микроскопического исследования. На рис. 5 представлены электронные микрографии образцов ПЭТФ различной толщины, растянутых в ААС до одной и той же степени вытяжки и высушенных в изометрических условиях. Хорошо видно, что в то время как в пленке толщиной 50 мкм малое количество крейзов уширилось в значительной степени, что вызвало их коллапс, для пленки толщиной 300 мкм огромное количество крейзов пронизывает все поперечное сечение образца без какой-либо тенденции к контракции. В этих же условиях для пленки толщиной 100 мкм характерно промежуточное поведение. Микроскопические данные весьма наглядно демонстрируют влияние толщины пленки на коллапс и число возникающих крейзов при деформировании ПЭТФ, что позволяет высказать предположения о причинах, по которым коллапс фибрилл в крейзе начинается при разных степенях удлинения в пленках различной толщины.

Как известно [1], в крейзе концы фибрилл фиксированы в его стенах, что в значительной мере ограничивает их подвижность. Однако по

мере увеличения степени вытяжки полимерных пленок ограничения подвижности фибрилл, вносимые неориентированной частью полимера, уменьшаются вследствие непрерывного перехода исходного полимера в ориентированное состояние фибрилл внутри крейзов. Следовательно, по мере увеличения степени вытяжки полимера в ААС фибриллы внутри крейзов приобретают большую гибкость и подвижность как в результате увеличения их длины, так и вследствие уменьшения ограничений, вносимых блочным неориентированным полимером, в котором закреплены концы фибрилл. В результате броуновского движения фибриллы взаимодействуют друг с другом, что и приводит к их коагуляции, т. е. коллапсу высокодисперсной пористой структуры крейзов. Макроскопически это проявляется в резком уменьшении толщины полимерного образца. Кроме того, все эти структурные перестройки находят свое отражение и в зависимости проницаемости от степени вытяжки, представленной на рис. 1.

Таким образом, изменяя толщину пленок ПЭТФ, деформируемых в ААС, можно в широких пределах регулировать пористую структуру, образованную возникающими в процессе вытяжки крейзами, и соответственно варьировать проницаемость таких материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
2. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 805.
3. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 484.
4. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Кабанов Н. М., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 388.
5. Волынский А. Л., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2461.
6. Волынский А. Л., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 859.
7. Brown H. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 3. P. 483.
8. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2169.
9. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2727.
10. Луковкин Г. М., Ярышева Л. М., Кабальнова Л. Ю., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 30. № 1. С. 198.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
19.07.88

A. L. Volynskii, O. V. Arzhakova, L. M. Yarysheva, N. F. Bakeev

#### FEATURES OF DEFORMATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS OF VARIOUS THICKNESSES IN ADSORPTION-ACTIVE MEDIA

##### Summary

The effect of the initial thickness of PETP films on their deformation in adsorption-active media has been studied by liquid permeation under the action of pressure gradient, dynamometry and electron microscopy methods. The geometry of the initial sample is shown to affect essentially both the process of crazes initiation and growth and the process of their coagulation immediately in a liquid under strain.