

УДК 541.64:539(2+3)

© 1990 г. Л. М. Ярышева, Е. М. Уколова, О. В. Аржакова,
В. Д. Занегин, П. В. Козлов, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА СТРУКТУРУ ПА-6, ДЕФОРМИРОВАННОГО В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Методом проникания жидкости под действием градиента давления исследована эволюция параметров пористой структуры ПА-6 различного влагосодержания от степени вытяжки в адсорбционно-активной среде. Показано, что с увеличением концентрации пластификатора в полимере происходит переход от классического локализованного крейзинга к делокализованному крейзингу.

Деформирование ПА-6 в адсорбционно-активных средах (AAC), действующих по адсорбционному механизму, может сопровождаться интенсивным образованием крейзов [1, 2] — локализованных зон деформации. Они развиваются в определенных направлениях, имеют границы раздела с недеформированным полимером, и характеризуются наличием тяжей или фибрill ориентированного полимера, разделенных взаимопроникающими пустотами. Наличие пустот между фибрillами ориентированного полимера — основная особенность, отличающая структуру крейза от шейки или полос сдвига, реализуемых при холодной вытяжке стеклообразных или кристаллических полимеров на воздухе. В связи с этим исследование пористой структуры полимеров, деформированных в AAC, имеет важное значение для определения механизма деформации в зависимости от условий вытяжки, природы полимера и жидкой среды.

Удобным приемом, позволяющим существенно изменять физико-механические свойства полимера, является его пластификация низкомолекулярными соединениями. Так, пластификация ПА-6 водой приводит к значительному снижению модуля упругости полимера и его T_c , а при значительном влагосодержании (~4%) аморфная составляющая ПА-6 переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое [3]. Изменения в свойствах полимера в зависимости от концентрации пластификатора отражаются как на механических характеристиках, реализуемых при деформировании ПА-6 в AAC, так и на механизме влияния жидких сред [2, 4]. При увеличении содержания пластификатора в полимере наблюдается переход от поверхностного адсорбционно-активного механизма влияния жидких сред к диффузионному, в основе которого лежит объемное проникновение молекул жидкости внутрь полимера. Цель данной работы — исследование структуры ПА-6, деформированного в AAC, и влияния на нее предварительной пластификации полимера.

Для исследований использовали пленку ПА-6 марки ПК-4 толщиной 80 мкм. Перед испытанием пленки выдерживали в эксикаторах с определенной относительной влажностью (10–100%) для получения образцов с различным влагосодержанием (1,1–12%). Деформирование ПА-6 осуществляли в AAC (диоксане) в условиях одноосного растяжения со скоростью 5 мм/мин. Размеры рабочей части образцов составляли 37×42 мм. Деформированные пленки с фиксированными размерами без удаления среды переносили в ультрафильтрационную ячейку ФМО2-10 для изучения проницаемости диоксана под давлением 0,5 МПа. Пористость определяли по приращению объема образца из прямых оптических измерений линейных размеров пленок в процессе вытяжки.

Ранее было показано [2, 4], что изменение физико-механических свойств полимера вследствие его предварительной пластификации отра-

жается на структуре, реализуемой при растяжении в жидкой среде. Об этом свидетельствуют данные электронной микроскопии и захвата — адсорбции низкомолекулярных соединений в процессе вытяжки. Однако, метод электронной микроскопии применим для изучения образцов, из которых удалена среда, что приводит к существенным изменениям в структуре крейзов [5] и не дает представлений о нативной структуре деформированного полимера, т. е. о структуре, возникающей непосредственно в жидкой среде. Метод захвата — адсорбции низкомолекулярных соединений дает лишь косвенные представления о структуре пористого материала.

Вместе с тем в работе [6] была показана эффективность использования метода жидкостного проницания под действием градиента давления для изучения нативной структуры крейзов, возникающих при деформировании полимеров в жидких средах. Этот метод позволяет получить не только качественные, но и количественные характеристики эволюции структуры деформируемого полимера. Так, используя уравнение Пуазеля и модифицированное уравнение Дарси — Хаппеля, устанавливающие взаимосвязь скорости транспорта жидкости с высокопористой структурой полимера, деформированного в ААС, можно вычислить эффективные размеры внутренней структуры крейзов и проследить за их эволюцией в зависимости от условий деформирования. Внутренняя структура крейзов характеризуется такими параметрами, как средний эффективный радиус пор D_n , средний эффективный диаметр фибрillard D_f и удельное количество пор n , а также общей пористостью деформированного полимера W и объемной долей пустот и фибрillard φ в крейзах. Для определения D_f по уравнению Дарси — Хаппеля необходимо знать объемную долю фибрillard в крейзах φ . Известно, что эта величина обратно пропорциональна естественной степени вытяжки фибрillard в крейзах [7]. Определение естественной степени вытяжки фибрillard в крейзах, возникающих при деформировании ПА-6 в ААС, является сложной экспериментальной задачей, и для ее решения использовали предположение о том, что качественные изменения естественной степени вытяжки аналогичны изменениям этой величины при деформировании ПА-6 на воздухе. Для ПА-6, содержащего пластификатор, при его деформировании с постоянной скоростью на воздухе наблюдается снижение естественной степени вытяжки от 4,0 до 2,1 при изменении влагосодержания от 1,1 до 12%, что должно соответствовать увеличению φ от 0,25 до 0,47.

На рис. 1 представлена зависимость проницаемости диоксана, приведенной к толщине пленки, через пленки ПА-6 различного влагосодержания под действием внешнего давления от степени вытяжки в ААС. С увеличением степени вытяжки проницаемость диоксана через пленки деформированного ПА-6 возрастает для всех уровней исходного влагосодержания полимера. Сравнение проницаемости для определенной степени вытяжки (например, 40%) показывает, что эта величина уменьшается при увеличении исходного влагосодержания ПА-6. Наиболее резкое уменьшение проницаемости наблюдается при малых концентрациях воды от 1,1 до 4,6%. При содержании воды >4,6% проницаемость жидкостей мала или отсутствует совсем. Так, для образца с максимальным влагосодержанием (рис. 1, кривая 5) течения жидкости через образец не наблюдается вплоть до 70% деформации, что свидетельствует об отсутствии взаимопроникающих пор, обеспечивающих проницаемость.

Изменение проницаемости связано, с одной стороны, с величиной пористости материала, а с другой — с размером пор. Исследование этих характеристик позволяет проанализировать причины изменения проницаемости диоксана через пленки ПА-6, деформированные в ААС, в зависимости от исходного влагосодержания.

Экспериментальные значения пористости ПА-6 различного влагосодержания от степени вытяжки в диоксане представлены на рис. 2. При рассмотрении крейзинга считают, что деформация сопровождается увеличением объема, который целиком обусловлен микропустотами в структуре крейзов. Именно такой подход использовался в работах [8, 9] для характеристики вклада крейзинга в пластическую деформацию полиме-

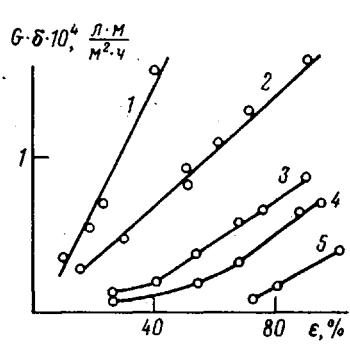


Рис. 1

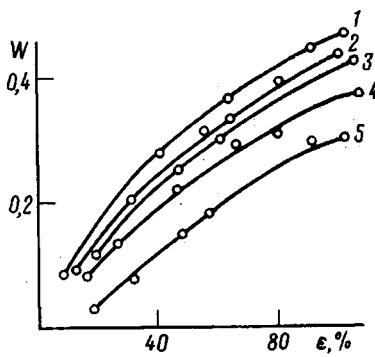


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной на толщину проницаемости диоксана от степени вытяжки ПА-6 в диоксане. Здесь и на рис. 2-5 содержание воды в ПА-6 1,1 (1), 2,9 (2), 4,6 (3), 6,7 (4) и 12% (5)

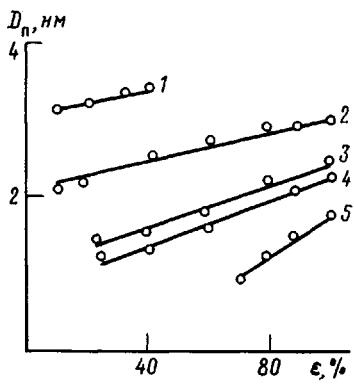


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость пористости от степени вытяжки в диоксане ПА-6

Рис. 3. Зависимость эффективного диаметра пор от степени вытяжки в диоксане ПА-6

ров. Обнаруженное увеличение пористости в зависимости от степени вытяжки (рис. 2) согласуется с представлениями о том, что деформирование ПА-6 для всех уровней влагосодержания сопровождается возрастанием объема деформированного полимера, причем чем больше деформация, тем больше объем пор.

С увеличением исходного влагосодержания ПА-6 наблюдается закономерное снижение пористости, что указывает на постепенное снижение вклада крейзинга в пластическую деформацию ПА-6. Тем не менее, даже для ПА-6 с максимальным влагосодержанием обнаруживается увеличение объема в процессе деформации. Эти данные, казалось бы, вступают в противоречие с приведенными в работе [2] предположениями об изменении механизма влияния ААС на деформацию ПА-6 при высоких концентрациях пластификатора. Однако, как было показано в работе [10], даже растяжение каучука в пластифицирующих жидкостях, где полностью исключается образование крейзов, сопровождается увеличением объема в процессе вытяжки. В этом случае увеличение объема системы связано не с образованием крейзов, а с увеличением равновесной степени набухания полимера в процессе растяжения. Таким образом, увеличение объема полимера при деформировании в физически-активных средах не является однозначной характеристикой крейзинга и может наблюдаться как в условиях классического локализованного крейзинга, так и при однородном деформировании по пластификационному механизму.

Увеличение объема ПА-6 при растяжении в ААС наблюдается для всех исходных концентраций пластификатора, поэтому предстоит ответить на вопросы: какое место по отношению к классическому локализованному крейзингу занимает деформация полимера с максимальным влагосодержанием и каковы структурные отличия ПА-6 с различным влагосодержанием, деформированного в ААС.

На рис. 3-5 представлены зависимости $D_{\text{п}}$, D_{ϕ} и n для ПА-6 с различным влагосодержанием от его степени вытяжки в диоксане. Рассмотрим прежде всего структурные параметры ПА-6 при содержании влаги менее

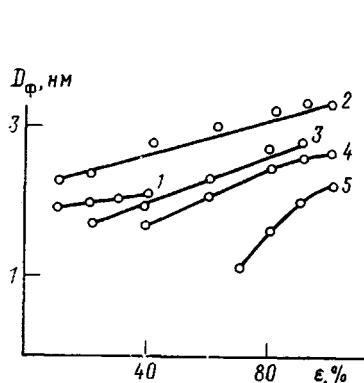


Рис. 4. Зависимость эффективного диаметра фибрилл от степени вытяжки в диоксане ПА-6

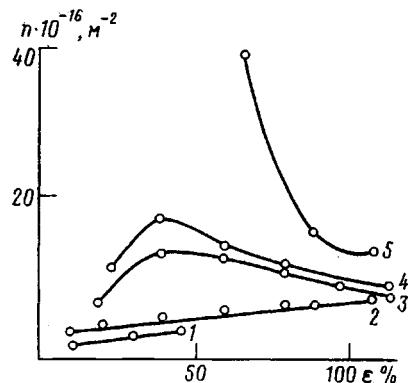


Рис. 5. Зависимость удельного числа пор от степени вытяжки в диоксане ПА-6

4,6 %. В этой области составов изменение параметров пористой структуры ПА-6, деформированного в диоксане, от степени вытяжки аналогично изменению этих величин, наблюдаемому для полимеров, для которых вытяжка в ААС сопровождается образованием хорошо различимых крейзов, например ПЭТФ [11]. Растижение ПА-6 малого исходного влагосодержания в ААС происходит при практически постоянных или мало изменяющихся значениях D_n и D_ϕ , что свидетельствует о фибриллообразовании в крейзах по механизму поверхностной вытяжки. Незначительное возрастание n связано с увеличением числа коагуляционных контактов между фибриллами в крейзах в процессе вытяжки.

Возрастание концентрации пластификатора в области малого влагосодержания приводит при определенной степени вытяжки к уменьшению D_n и к увеличению D_ϕ и n . Данные по возрастанию D_ϕ согласуются с приведенными в работе [12] изменениями в структуре крейзов при пластификации стеклообразных полимеров и не противоречат известному правилу постоянства произведения D_ϕ на напряжение деформирования, полученному из теории развития крейзов по механизму нестабильного мениска [7].

Таким образом, деформирование в ААС ПА-6 с малым исходным влагосодержанием сопровождается образованием крейзов, что подтверждается как данными электронной микроскопии [2], так и характером изменения пористой структуры деформированного полимера в зависимости от степени вытяжки.

При деформировании в ААС ПА-6, содержащего $\geq 4,6\%$ воды, методом электронной микроскопии различить внутреннюю пористую структуру крейзов не удается. Однако, для этих образцов деформирование, хоть и в меньшей степени сопровождается увеличением объема, и измеряемые величины пористости позволяют охарактеризовать изменение параметров пористой структуры от степени вытяжки. Как было показано ранее [1, 2], при значительном увеличении исходной концентрации пластификатора деформирование ПА-6 в ААС происходит без образования крейзов по диффузионному механизму влияния жидких сред. Говоря о пористой структуре полимера в этих условиях деформирования, под эффективным диаметром фибрилл следует понимать диаметр прослоек ориентированного полимера между пустотами, и формально для расчета параметров пористой структуры использовали те же уравнения, что и для расчета структурных элементов в крейзах.

Пластификация ПА-6 водой в этой области значений влагосодержания приводит к увеличению зависимости D_n и D_ϕ от степени деформации. Если возрастание D_n с увеличением степени вытяжки согласуется с возможной ползучестью фибрилл, то изменения D_ϕ , и именно увеличение, а не уменьшение, указывают на то, что возможны иные структурные перестройки в пористой структуре ПА-6 с большим влагосодержанием. О характере возможных структурных перестроек в ПА-6 можно судить по из-

менению n в зависимости от степени вытяжки (рис. 5). Если для ПА-6 малого влагосодержания характерно незначительное возрастание n , то для ПА-6, содержащего 12% воды, наблюдается его резкое уменьшение с увеличением деформации. В промежуточной области влагосодержаний зависимость n от степени вытяжки проходит через максимум.

Изменение структуры в процессе деформирования в ААС ПА-6 с малым влагосодержанием не отличается от описанного в литературе крейзинга аморфных стеклообразных полимеров. Поведение же ПА-6 с максимальным содержанием влаги аналогично структурным перестройкам, происходящим в процессе вытяжки в ААС отожженного ПП [13], что позволяет предполагать сходный механизм деформирования. Этот вид деформации полимеров, как и классический локализованный крейзинг, сопровождается увеличением объема полимера при вытяжке. Однако, желая подчеркнуть однородное распределение пор по всему объему образца, а не в локальных зонах, называемых крейзами, он получил название «делокализованного крейзинга» [14].

Увеличение концентрации пластификатора в ПА-6 при одинаковой степени вытяжки способствует уменьшению D_n , причем в области большого влагосодержания размеры пор становятся соизмеримы с диаметром молекул диоксана, используемого в качестве пенетранта и ААС при растяжении. Для ПА-6 с максимальным влагосодержанием потока жидкости под действием внешнего давления не наблюдается вплоть до 70% деформации. Это не противоречит предположению о диффузионном механизме влияния ААС на ПА-6 с максимальным влагосодержанием [2]. Действительно, размер пор для этих полимеров столь мал, что транспорт жидкости в процессе растяжения может осуществляться только диффузионным путем, что и обуславливает однородное деформирование ПА-6 с максимальным влагосодержанием.

Переход от классического к делокализованному крейзингу при увеличении концентрации воды в полимере сопровождается, как видно из данных рис. 4, уменьшением D_ϕ при одинаковой степени вытяжки. Это означает, что правило постоянства произведения D_ϕ на напряжение деформирования, которое также уменьшается с увеличением концентрации воды, не выполняется. Это очевидно связано с изменением поверхностной энергии полимера, содержащего пластификатор.

Таким образом, проведенные в данной работе исследования пористой структуры ПА-6, деформированного в ААС, показывают, что для классического и делокализованного крейзинга характерна различная эволюция структуры в процессе вытяжки. Деформирование ПА-6 с малым влагосодержанием в ААС по механизму локализованного крейзинга характеризуется небольшими изменениями параметров D_ϕ и D_n и незначительным увеличением n в процессе вытяжки. В то же время, структура ПА-6 с максимальным влагосодержанием, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, характеризуется зарождением и развитием пор по всему объему образца. Большое количество пор, возникающих во всем объеме деформированного ПА-6, приводит к тому, что в процессе растяжения они начинают сливаться друг с другом, при этом происходит резкое сокращение n . Слияние микропор в свою очередь способствует слипанию фибрill, что отражается на увеличении D_ϕ и D_n в процессе вытяжки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Уколова Е. М., Козлова О. В., Вагина Т. М., Кечекьян А. С., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2614.
2. Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Уколова Е. М., Краснянский А. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1647.
3. Kettle G. J. // Polymer. 1977. V. 18. № 7. P. 742.
4. Ярышева Л. М., Волынский А. Л. // III Всесоюз. науч.-техн. конф. по пластификации полимеров. Владимир, 1988. Ч. 11. С. 149.
5. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 190 с.

6. Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Аржакова О. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
7. Kramer E. J. // Advances in Polymer Sci. 1983. V. 52/53. Р. 2.
8. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л., 1981. 327 с.
9. Бондарев В. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
10. Волынский А. Л., Уколова Е. М., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 859.
11. Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 887.
12. Brown H. R., Njoki N. G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1986. V. 24. № 1. Р. 11.
13. Шматок Е. А., Козлова О. В., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 302. № 6. С. 1428.
14. Волынский А. Л., Уколова Е. М., Шматок Е. А., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 380.

Московский Государственный
Университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28.09.89

**L. M. Yarysheva, Ye. M. Ukolova, O. V. Arzhakova, V. D. Zanegin,
P. V. Kozlov, A. L. Volynskii, N. F. Bakeev**

**PLASTICIZATION EFFECT ON THE STRUCTURE
OF PA-6 STRAINED IN THE ADSORPTION-ACTIVE MEDIUM**

S u m m a r y

Evolution of parameters of the PA-6 porous structure of various moisture content with stretching in the adsorption-active medium has been studied using the method of liquid permeation under the action of the pressure gradient. An increase of the plasticizer concentration in a polymer is shown to be accompanied by the transition from the classic localized crazing to the delocalized one.