

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева, С. Ю. Ермушева,
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ПВХ – КАУЧУКОВЫЙ МОДИФИКАТОР ПРИ ИХ ДЕФОРМИРОВАНИИ В ЖИДКОЙ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Изучены особенности формирования пористой структуры при деформировании пленок ПВХ и его смесей с привитым сополимером метилметакрилат-бутадиен-стиролом в среде этилового спирта. Исследования проведены при растяжении с постоянной скоростью и под действием постоянной нагрузки. Параметры формирующейся пористой структуры зависят от уровня прикладываемой нагрузки, что свидетельствует о применимости теории нестабильного мениска для описания исследуемых систем. Уширение крейзов происходит по механизму поверхностной вытяжки. Возникающая в процессе вытяжки пористая структура склонна к типичным коллоидным процессам, таким как коагуляция фибрillизованного материала. Обсуждается роль второго компонента двухфазной системы в процессе крейзинга.

Способность кристаллических и аморфных стеклообразных полимеров к вынужденно-эластической деформации под действием напряжения, сопровождающейся образованием зон локализованной неупругой пластической деформации (крейзов) является их фундаментальным свойством. В связи с этим вытяжка полимеров как на воздухе, так и в жидкой среде служит предметом многочисленных исследований [1–3]. К настоящему времени вопросы возникновения и развития крейзов при деформировании полимеров в адсорбционно-активных средах (AAC) достаточно подробно освещены для целого ряда однокомпонентных систем на основе как аморфных (ПЭТФ, ПВХ, ПК, ПС) [1–5], так и кристаллических (ПА-6, ПП, ПЭ) [1, 6, 7] полимеров. Проблемы крейзинга в многокомпонентных полимерных системах в присутствии жидких сред являются областью относительно мало изученной, несмотря на то, что именно композиционные, т. е. многокомпонентные, системы составляют в настоящее время основу промышленных инженерных пластиков, а их эксплуатация зачастую протекает под воздействием жидких сред.

В работе [8] проведено систематическое сопоставление числа возникающих мест локализованной пластической деформации – крейзов, и скоростей их роста с механическим откликом двухкомпонентной полимерной системы регулируемого состава на основе ПВХ-матрицы, содержащей различные количества сферических каучуковых включений привитого сополимера метилметакрилата, бутадиена и стирола. Деформирование пленок осуществляли в этаноле. Одним из основных выводов этой работы является установление определяющей роли микрогетерогенностей, присущих исходной структуре двухкомпонентной смеси, в процессах зарождения и дальнейшего уширения крейзов при деформировании полимера в AAC.

Настоящая работа выполнена на тех же объектах, что и работа [8], и является ее продолжением. Цель работы мы определили как установление взаимосвязи между механическим откликом полимера и формиро-

ванием и развитием внутренней микроструктуры крейзов в процессе ориентационной вытяжки в АСС.

Объектами исследования служили промышленные пленки изотропного ПВХ толщиной 90 мкм, пленки ПВХ, содержащего 15 и 30% модификатора, толщиной 100 и 125 мкм соответственно. В качестве модификатора выбран привитой сополимер метилметакрилата, бутадиена и стирола (МБС), частицы которого имеют ядро, состоящее из сополимера бутадиена и стирола, а оболочку из сополимера метилметакрилата и стирола, при этом содержание эластичного ядра в МБС составляет 55–60 вес. % [9]. Частицы МБС размером 0,1 мкм равномерно распределены в ПВХ, а толщина оболочки составляет 0,01 мкм [10]. Образцы с размерами рабочей части 38×30 мм растягивали в среде этилового спирта (абс.) до требуемых степеней удлинения со скоростью 5 мм/мин, затем зажимали в круговую рамку, препятствующую усадке. Измерения проницаемости и расчеты параметров пористой структуры проводили согласно методике [11]. Динамометрические испытания образцов осуществляли на динамометре «Instron», электронно-микроскопические исследования – на сканирующем микроскопе «Hitachi-520». Все исследования проводили при 20°.

Прежде всего рассмотрим динамометрическое поведение исследуемых образцов при деформировании в режиме с постоянной скоростью вытяжки. На рис. 1 представлены изотермы растяжения пленок на основе исходного ПВХ (кривая 1) и двухкомпонентных композиций ПВХ с различным содержанием каучукового модификатора МБС в виде сферических частиц (кривые 2, 3). Растяжение проводили в жидкой среде – этаноле, являющейся для исследуемых материалов ААС [8]. Известно, что смеси ПВХ с МБС – двухфазные системы, при этом однородные сферические частицы МБС, состоящие из эластичного ядра и стеклообразной оболочки, статистически распределены в матрице ПВХ [10]. Увеличение концентрации МБС в смеси означает лишь возрастание числа частиц МБС, размер которых остается неизменным.

Хорошо видно, что с введением даже незначительных количеств МБС-фазы (до 15 %) в ПВХ-матрицу деформационное поведение системы меняется. По мере увеличения содержания в матрице каучукового компонента начальный модуль упругости и предел вынужденной эластичности $\sigma_{v,0}$ закономерно снижаются при одновременном увеличении деформируемости. Изменение механических характеристик образцов обусловлено лишь тем, что в системе увеличивается доля мягкого каучукового полимера, обладающего существенно более низкими значениями модуля и высокой деформируемостью. Пластификации же самой полимерной матрицы ПВХ при этом естественно не происходит, и температура ее стеклования остается постоянной. Однако отметим, что общий вид динамометрической кривой сохраняется.

Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована внутренняя структура полимеров, реализуемая при их деформировании в ААС. При этом было отмечено, что деформирование как исходного, так и модифицированного ПВХ сопровождается образованием многочисленных крейзов с характерной для них высокодисперсной структурой. Зарождение зон локализованной неупругой деформации происходит на микродефектах, изначально присущих каждому реальному твердому телу. Количество крейзов определяется числом тех микродефектов, которые способны при данном уровне напряжения вовлекаться в процесс пластической деформации [12]. Так, увеличение напряжения деформирования приводит к вовлечению в деформацию дефектов меньшего размера и возрастанию числа возникающих крейзов. Оценка количества крейзов N на единицу поверхности исследуемых образцов показала, что несмотря на то, что деформирование модифицированных каучуковым наполнителем ПВХ-пленок протекает при существенно более низких уровнях напряжения, N увеличивается от 90 до 138 мм^{-1} для ПВХ и ПВХ с 15% МБС соответственно. В ПВХ с 30% МБС число крейзов настолько велико, что сосчитать их просто не удалось. Очевидно, что причиной этого является большая дефектность исходной микроструктуры двухкомпонентной системы. Можно предположить, что введение в ПВХ-матрицу второго компонента создает дополнительные концентраторы внутренних напряжений на границе стеклообразного полимера (ПВХ) и

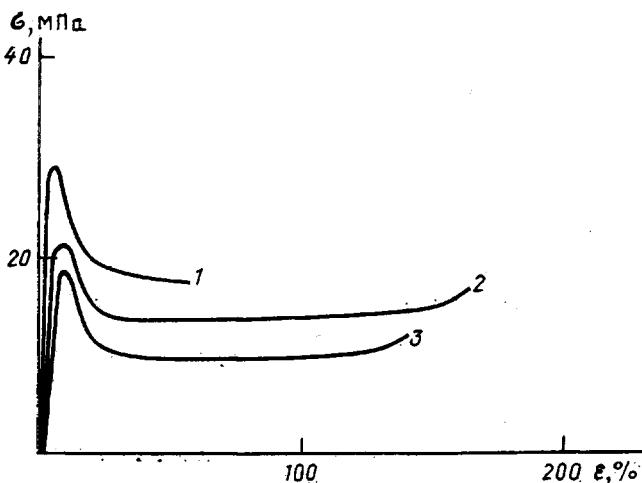


Рис. 1. Динамометрические кривые растяжения пленок исходного ПВХ (1) и ПВХ, модифицированного 15 (2) и 30% МБС (3), при их деформировании в этаноле с постоянной скоростью 5 мм/мин

частицы МБС, каждый из которых способен стать отправной точкой развития зоны локализованной неупругой пластической деформации.

Рассмотрим, каким же образом организована внутренняя структура возникающих крейзов и какова ее эволюция в процессе холодной ориентационной вытяжки полимеров в ААС. Элементами внутренней структуры крейзов являются фибриллы, соединяющие противоположные стени крейзов, и разделяющие их пустоты. Для характеристики внутренней структуры крейзов использовали метод проникания жидкости под действием градиента давления через деформированные в ААС пленки полимеров [11].

Обратимся к зависимости проницаемости этанола (ААС) через деформированные в ААС пленки от степени их вытяжки (рис. 2). Было показано, что поток через такие мембранны прямо пропорционален приложенному давлению. Это позволяет нам предположить, что в полимере сформировалась открытопористая структура, течение жидкости по которой можно описывать в рамках гидродинамической модели Пуазейля [12].

Отметим и тот факт, что для всех исследуемых образцов проницаемость этанола возрастает по мере увеличения степени их вытяжки. Для образцов ПВХ, содержащих 15 и 30% МБС, проницаемость этанола проходит через максимум, регистрируемый в районе 100–120%-ной деформации полимера (рис. 2, кривые 2 и 3).

Воспользуемся для объяснения такого поведения развитыми ранее [1] представлениями о постадийном протекании процесса развития классических крейзов. На начальном этапе растяжения полимера в ААС происходит зарождение и рост крейзов, что макроскопически проявляется в появлении проницаемости жидкости через деформированные образцы. По мере увеличения степени вытяжки происходит дальнейшее уширение крейзов, что естественным образом приводит к увеличению площади материала, занятой крейзами, и соответствующему возрастанию проницаемости жидкости. Вместе с тем при дальнейшем растяжении полимерных пленок подвижность фибрилл растет как в результате увеличения их длины, так и вследствие уменьшения ограничений, вносимых блочным неориентированным материалом, в котором «закреплены» концы фибрилл. Таким образом, фибриллы, получившие достаточную подвижность, получают возможность взаимодействовать между собой и, как следствие этого, коагулировать непосредственно в процессе вытяжки пленок в ААС.

Наибольшей интенсивности процесс коагуляции достигает при достаточно высоких степенях удлинения $\epsilon > 150$ –200%. Несомненно, что нам удалось бы зарегистрировать максимум проницаемости этанола и для ис-

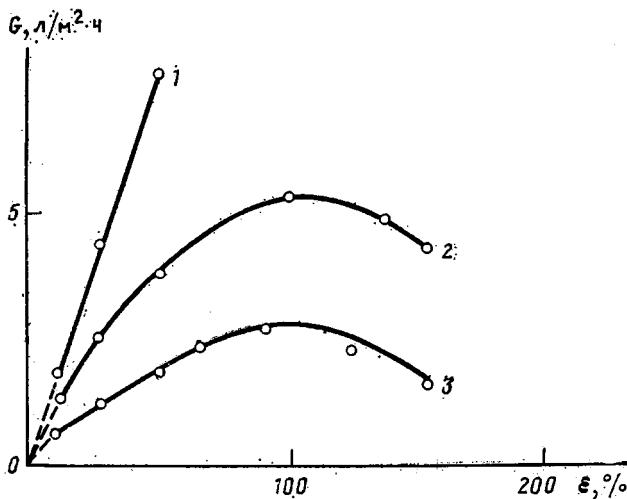


Рис. 2. Зависимость проницаемости этанола G через пленки исходного и модифицированного ПВХ от степени их вытяжки ε в этаноле

ходного ПВХ, но к сожалению достичь высоких степеней вытяжки, при которых начинается процесс коагуляции, невозможно из-за низкой деформируемости полимера.

Важной характеристикой полимеров, деформированных в ААС, является величина их пористости и характер ее изменения в процессе вытяжки. На начальных степенях деформирования значения пористости образцов ПВХ, ПВХ с 15 и 30% МБС практически совпадают с теоретической величиной пористости W , рассчитанной по формуле $W = \varepsilon / (\varepsilon + 1)$, выведенной для случая классического крейзинга. При больших степенях вытяжки ($\varepsilon > 20\%$) наблюдаются отклонения пористости от теоретического значения, причем эти отклонения максимальны для образца с наибольшим содержанием МБС и менее значительны для исходного ПВХ. Данное явление можно легко объяснить, исходя из описанных выше представлений о коагуляции высокодисперсного материала крейзов. Вполне очевидно, что ПВХ, содержащий максимальное количество каучукового модификатора, обладая при этом минимальным модулем упругости, в меньшей степени способен удержать сильно вытянутые фибрillы в крейзе. Следовательно, в таком случае их коагуляция значительно облегчена. Макроскопически это проявляется в заметной боковой контракции полимера.

Для количественной оценки параметров пористой структуры, реализующейся при вытяжке в этаноле исходного и модифицированного МБС поливинилхлорида, воспользуемся известным уравнением Хагена – Пуазейля [12]. На рис. 3 представлена зависимость диаметра пор D_n , соответствующего среднему эффективному расстоянию между фибрillами в крейзе, для исходного и модифицированного ПВХ от степени вытяжки ε . Хорошо видно, что как для исходного ПВХ, так и для его смесей, значение D_n практически не меняется при увеличении ε вплоть до 100%. При дальнейшем увеличении степени вытяжки ($\varepsilon > 100\%$) D_n падает. Вспомним, что именно в этой области процессы коагуляции в системе протекают наиболее интенсивно. Исходя из известной модели коагуляции фибрill в крейзе [1], вполне логично было ожидать именно падения значения D_n , поскольку коагулируя фибрillы сближаются, вызывая тем самым уменьшение среднего расстояния между ними, т. е. D_n . Интенсивность протекания коагуляционных процессов в значительной мере определяется содержанием модификатора в пленках ПВХ и их степенью вытяжки в ААС.

Необычайно важно также установить, по какому механизму осуществляется уширение крейзов в процессе ориентационной вытяжки. Ответ на этот вопрос нам поможет найти представленное на рис. 4 изменение среднего эффективного диаметра фибрill D_ϕ в процессе вытяжки полимера.

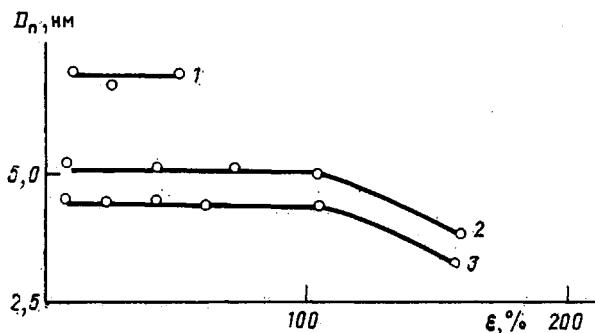


Рис. 3. Зависимость среднего эффективного диаметра пор D_n исходного и модифицированного ПВХ от степени вытяжки в этаноле ϵ

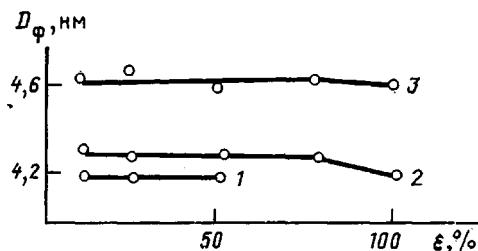


Рис. 4. Зависимость среднего эффективного диаметра фибрill D_f пленок исходного и модифицированного ПВХ от степени вытяжки в этаноле ϵ

в ААС. В настоящее время в литературе обсуждают два механизма уширения крейзов: механизм поверхностной вытяжки фибрill и механизм ползучести фибрill [3]. Согласно первому из них, в процессе уширения крейза происходит постоянное перетекание полимерного материала со стенок крейза в фибрillы и его ориентация вдоль направления вытяжки. Очевидно, что в этом случае D_f от степени вытяжки не зависит. Механизм ползучести предполагает вытяжку самих, уже существующих в крейзе фибрill. Понятно, что при этом увеличение степени ориентации фибрill влечет за собой уменьшение их толщины. Принято считать [3], что при деформации полимера на воздухе уширение крейзов протекает по механизму поверхностной вытяжки. В то же время при деформации в жидкой среде вследствие ее пластифицирующего воздействия на полимерный фибрillизованный материал имеет место его ползучесть. Для вычисления D_f необходимо определить естественную степень вытяжки фибрill в крейзах λ [12]. В данном случае воспользовались методом определения λ по величине деформации, соответствующей началу ориентационной вытяжки, т. е. по началу третьего участка динамометрической кривой растяжения полимера в ААС. Установлено, что λ уменьшается с введением модификатора с 3,25 для исходного ПВХ до 2,0 для системы ПВХ с 30% МБС.

На рис. 4 приведены зависимости среднего эффективного диаметра фибрill D_f от степени вытяжки ϵ исходного и модифицированного МБС поливинилхлорида в ААС. Заметим, что в связи с экспериментальными трудностями определения λ параметр D_f в крейзах может быть вычислен лишь для деформаций, не больших начала деформационного упрочнения. В этой области деформаций величину λ считали постоянной, не зависящей от степени вытяжки. Хорошо видно, что в области малых деформаций ($<100\%$) D_f практически не меняется. Постоянство D_f и D_n (рис. 3 и 4) в процессе вытяжки дает основания полагать, что уширение крейзов в случае исходного ПВХ и бинарной системы ПВХ – МБС осуществляется по механизму поверхностной вытяжки фибрill, т. е. за счет постепенного перетекания неориентированного полимерного материала со стенок крейзов в ориентированный материал фибрill.

Исходя из данных рис. 3 и 4, попытаемся проанализировать влияние введенных МБС частиц на изменение структурных параметров крейзов по сравнению с исходным ПВХ, т. е. увеличение D_{Φ} и уменьшение D_n . Однако при этом не следует забывать тот факт, что при растяжении полимеров с постоянной скоростью, согласно данным, представленным на рис. 1, напряжение деформирования закономерно снижается при увеличении содержания МБС в смеси. Из литературных данных известно [13], что согласно модели развития крейзов по механизму нестабильного мениска, напряжение, при котором ведется деформирование, способно в значительной мере влиять на величину диаметра фибрилл в крейзе. Это находит свое выражение в том, что произведение напряжения на D_{Φ} является величиной постоянной для данной конкретной системы и зависит лишь от величины поверхностной энергии на границе полимер — среда.

Постоянство произведения напряжения на D_{Φ} было подтверждено не только для гомополимеров при изменении скорости деформирования или температуры вытяжки, но и для двухфазных полимерных систем, таких как блок-сополимеры [14]. Авторами был сделан вывод о том, что образование крейзов в такой двухфазной системе в области малого содержания каучуковой компоненты также происходит в соответствии с теорией нестабильного мениска, т. е. именно уровень прикладываемого к полимеру напряжения определяет величину такого структурного параметра, как D_{Φ} .

В связи с этим увеличение D_{Φ} по мере повышения в образцах содержания каучукового наполнителя можно связать с уменьшением напряжения деформирования образцов при введении МБС. Рассчитанные исходя из полученных данных величины произведения σD_{Φ} как для исходного ПВХ, так и для его смесей с МБС, равны 0,088, 0,077 и 0,072 Дж/м² соответственно, т. е. практически не меняются.

Чтобы в наиболее явной форме определить влияние внешнего напряжения на параметры пористой структуры, были проведены эксперименты по деформированию изучаемых образцов в условиях постоянной нагрузки, т. е. в режиме ползучести. К сожалению, не удалось продеформировать исходный ПВХ до сколь-нибудь значительных степеней вытяжки. В связи с этим влияние введения МБС-частиц на внутреннюю структуру крейзов определяли из сопоставления данных по смесям ПВХ с различным содержанием каучукового модификатора МБС.

В таблице приведены данные, полученные при деформировании образцов ПВХ, содержащего 15 и 30% МБС, в этаноле на 50% при нагрузке 15 МПа. Хорошо видно, что пористость W , проницаемость и диаметр пор D_n практически не меняются при увеличении концентрации модификатора. Заметим, что величина естественной степени вытяжки λ , необходимая для расчета D_{Φ} , в данном случае определялась исходя из предположения, что ее качественные изменения при вытяжке на воздухе модифицированных ПВХ-пленок аналогичны изменениям этой величины при вытяжке в ААС. Ранее на примере ПЭТФ [15] было показано, что его деформирование на воздухе и в ААС осуществляется с близкими значениями λ в шейке и крейзах. Величины λ модифицированного ПВХ при деформировании его на воздухе определяли методом предварительного нанесения меток на образец. Они составляют 2,6 и 2,8 для ПВХ с 15 и 30% МБС соответственно.

Рассчитанный эффективный диаметр фибрилл D_{Φ} при увеличении концентрации каучуковых частиц в ПВХ, а следовательно, и произведение

Параметры пористой структуры пленок ПВХ и ПВХ – МБС, деформированных в этаноле при постоянной нагрузке 15 МПа

Полимер	λ	$G, \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$	$D_n, \text{ нм}$	$D_{\Phi}, \text{ нм}$	$\sigma \cdot D_{\Phi}, \text{ Дж/м}^2$
ПВХ+15% МБС	0,23	3,07	5,24	4,48	0,067
ПВХ+30% МБС	0,26	2,91	5,34	4,49	0,067

σD_f не меняется, более того, эта величина практически совпадает с величиной, рассчитанной по данным, полученным на пленках, вытянутых с постоянной скоростью.

Приведенные данные убедительно подтверждают предположение, выдвинутое при исследовании структурных параметров крейзов в смесях ПВХ с МБС в режиме деформирования с постоянной скоростью вытяжки, о справедливости теории нестабильного мениска. Неизменность параметров внутренней структуры крейзов при введении МБС-частиц в ПВХ-матрицу свидетельствует о том, что зарождение крейзов в исследуемой области концентраций каучукового наполнителя протекает в стеклообразной фазе ПВХ. Влияние второго компонента сводится лишь к изменению механики полимерного материала.

Таким образом, деформирование в ААС исходного ПВХ и ПВХ, модифицированного каучуковым наполнителем МБС, сопровождается возникновением высокодисперсной пористой структуры, образованной крейзами. При малом содержании каучукового модификатора зарождение крейзов реализуется в стеклообразной матрице, и кинетика их развития описывается в рамках теории нестабильного мениска, т. е. уровень прикладываемого к полимеру напряжения определяет диаметр образующихся фибрилл. Для всех исследованных систем уширение крейзов происходит по механизму поверхностной вытяжки фибрилл. Возникающая в процессе вытяжки высокодисперсная пористая структура, элементы которой имеют коллоидные размеры, склонна к типичным коллоидным процессам, таким как коагуляция фибрillизованного материала. Интенсивность коагуляции нарастает по мере увеличения гибкости фибрилл, зависящей от свойств полимерного материала, и растет по мере увеличения содержания модификатора в ПВХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
2. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
3. Kramer E. J. // Develop. Polymer Fract. 1979. P. 72.
4. Jisaka K., Hayata M., Fukami A. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1988. V. 27. № 4. P. 385.
5. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2169.
6. 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.
7. 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.
8. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Бородулина Т. А., Заварова Т. Б., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2380.
9. Смирнова К. Н., Заварова Т. Б., Лебедев В. И., Шевчук Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 742.
10. Петрова Р. И., Айвазов А. Б., Зеленев Ю. В., Заварова Т. Б. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 261.
11. Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Аржакова О. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
12. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2149.
13. Schwier C. E., Argon A. S., Cohen R. E. // Phil. Mag. 1985. V. 52. № 5. P. 581.
14. DiCorleto J. A., Cohen R. E. // Polymer. 1988. V. 29. P. 1240.
15. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 185.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28.12.90

**O. V. Arzhakova, L. M. Yarysheva, S. Yu. Yermusheva, A. L. Volynskii,
N. F. Bakeev**

**FEATURES OF THE FORMATION OF THE POROUS STRUCTURE
OF POLYMER FILMS ON THE BASE
OF THE TWO-COMPONENT PVC — RUBBER MODIFIER
SYSTEM UNDER STRAIN IN LIQUID ADSORPTION-ACTIVE
MEDIUM**

S u m m a r y

Features of the formation of the porous structure under strain of films of PVC and its blends with methyl methacrylate — butadiene — styrene graft copolymer in the ethanol medium have been studied. Stretching was performed with the constant rate and under the action of the constant load. Parameters of the formed porous structure depend on the level of applied load pointing out the validity of the meniscus instability theory for systems under study. Widening of crazes proceeds following the surface stretching mechanism. The porous structure arising in the course of stretching is capable to typical colloid processes such as the coagulation of the fibrillized material. The role of the second component of the two-phase system in the crazing process is discussed.