

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МЕХАНИЗМ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

© 1993 г. А. Л. Волынский, Ю. С. Белов, О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

Изучено влияние способа кристаллизации на механизм деформирования ПЭТФ в жидких средах. Показано, что вытяжка ПЭТФ в жидкостях, вызывающих его кристаллизацию, осуществляется по механизму делокализованного крейзинга. Вытяжка термически закристаллизованного ПЭТФ в этих же средах протекает по механизму классического крейзинга. Решающим фактором в реализации того или иного механизма деформации становится способность жидкой среды проникать в объем полимера.

В последние годы было показано [1, 2], что для кристаллических полимеров при их вытяжке в активных средах возможна реализация двух видов крейзинга – классического и делокализованного. Проявлению классического крейзинга способствуют два фактора: относительная однородность полимера и неспособность жидкости, в которой ведут деформирование, вызывать заметное набухание полимера. Наоборот, проявлению делокализованного крейзинга способствует максимальная структурная неоднородность полимера и способность жидкости вызывать заметное набухание ненапряженного полимера, т.е. проникать в его аморфные области и эффективно пластифицировать их. Указанные два механизма деформации были наглядно продемонстрированы на целом ряде полимеров, таких как ПП [3], ПЭВП [4], ПВХ [5], ПА-6 [6].

Ряд ключевых особенностей классического крейзинга (его статистический характер [7 - 9], взаимосвязь параметров роста крейзов с механическим откликом деформируемого полимера [9, 10] и ряд других) были впервые обнаружены и описаны на примере стеклообразного ПЭТФ. Этот полимер оказался очень удобным объектом по нескольким причинам. Во-первых, ПЭТФ имеет весьма большую (~350%) естественную степень вытяжки, что позволяет подробно изучить эволюцию пористой структуры полимера, возникающей в процессе его деформирования. Во-вторых, для этого полимера существует достаточно широкий круг жидких сред, не вызывающих его набухания, но способных понизить его поверхностную энергию, так называемых адсорбционно-активных сред (AAC).

Эти среды позволяют реализовать холодную вытяжку стеклообразного ПЭТФ по механизму классического крейзинга и изучить влияние свойств AAC (вязкости и способности понижать

поверхностную энергию полимера) на динамику крейзинга [7 - 9] и параметры пористой структуры индивидуальных крейзов [12 - 13]. Несмотря на указанные достоинства ПЭТФ, на этом полимере до сих пор не был реализован делокализованный крейзинг. Однако способность ПЭТФ к набуханию и кристаллизации во многих жидких средах [14] позволяет предположить и способность полимера к делокализованному крейзингу. В настоящей работе сделана попытка реализовать делокализованный крейзинг в ПЭТФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленные пленки аморфного стеклообразного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Изучение кинетики набухания полимера в жидких средах проводили в ацетоне, ДМФА и диоксане. Механические испытания ПЭТФ на воздухе и в контакте с жидкими средами проводили на приборе "Instron-1122" со скоростью растяжения 5 мм/мин. Использовали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 10 × 4.2 мм. Электронно-микроскопические исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi" S-520. Образцы готовили методом хрупких сколов при температуре жидкого азота в плоскости, перпендикулярной плоскости пленки и параллельной направлению вытяжки. Проникновение жидкостей в объем полимера исследовали методом световой микроскопии. Для этого образцы ПЭТФ растягивали на 50% в среде выбранных растворителей в присутствии красителя родамина С и высушивали в изометрических условиях в вакууме до постоянной массы. Срезы, сделанные с таких образцов, изучали в фотомикроскопе "Opton-3". Калориметрические исследования проводили на термометризаторе "Mettler TA-4000".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно развитым ранее представлениям [2], кристаллизация является одним из необходимых условий реализации делокализованного крейзинга. Известно, что кристаллизацию ПЭТФ можно осуществить двумя путями: действием растворителей [14] и термическим отжигом [15].

Рассмотрим кристаллизацию ПЭТФ под действием растворителей. На рис. 1 представлены изотермы набухания ПЭТФ в трех растворителях: ацетоне, ДМФА и диоксане. Хорошо видно, что во всех случаях равновесная степень набухания достигается достаточно быстро (за ~5 мин). Их сорбция составляет 11, 35 и 52 мас. % в ацетоне, ДМФА и диоксане соответственно. Согласно данным рентгеновского анализа и калориметрии, проникновение выбранных растворителей в аморфный ПЭТФ вызывает его интенсивную кристаллизацию. Об этом же свидетельствует и максимум, наблюдавшийся на кинетических кривых набухания.

Необходимо отметить, что набухание ПЭТФ в указанных растворителях вызывает, кроме кристаллизации, и другие необратимые изменения в его структуре. Во-первых, из набухших до равновесия образцов не удается полностью удалить растворители. Даже длительная сушка в вакууме при комнатной температуре не приводит к полному удалению растворителя и в полимере его остается 5 - 7%. Во-вторых, кинетика повторного набухания образцов в тех же растворителях резко изменяется (рис. 2).

Хорошо видно, что при этом для достижения равновесной степени набухания требуется несколько часов. В ацетоне и ДМФА равновесная степень набухания остается той же, что и в первом цикле набухания, в диоксане эта величина оказывается ниже почти в 2 раза. По-видимому, в первом цикле набухания сначала все происходит согласно общепринятым представлениям [14]. Сначала идет сорбция в стеклообразный материал, что приводит к понижению его температуры

стеклования ниже температуры опыта и переходу полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние. Такой каучукоподобный полимер интенсивно набухает в совместимой с ним жидкости. Этот процесс должен продолжаться до равновесной степени набухания, как это обычно происходит в сшитых резинах [16] или в кристаллических эластомерах, таких как ПЭ и ПП.

Однако проникновение в ПЭТФ совместимой с ним жидкости вызывает его кристаллизацию. Поскольку жидкость, вызывающая набухание, не включается в кристаллическую решетку ПЭТФ, она выталкивается в межкристаллитное пространство и выделяется там в отдельную фазу. Таким образом формируется сложная структура набухшего ПЭТФ, построенная из кристаллитов и набухших аморфных областей, содержащих пустоты, заполненные растворителем [14]. При удалении растворителя возникшая пористая структура в значительной степени фиксируется. Это возможно потому, что при удалении растворителя аморфные прослойки полимера в отличие от ПП и ПЭ стеклются и полимер приобретает достаточно жесткости, необходимой для противодействия силам капиллярной контракции.

При повторном набухании мы имеем дело не только с объемным набуханием аморфной составляющей ПЭТФ, но и с заполнением пор, образовавшихся в ПЭТФ при удалении из него растворителя после первого набухания. Объем пор в таких системах определяется, в частности, равновесной степенью набухания, т.е. химическим средством полимера и растворителя [14]. Итак, в результате набухания в выбранных жидкостях получается закристаллизованный полимер, содержащий пластифицированные аморфные области с температурой стеклования, находящейся ниже температуры испытаний.

Рассмотрим процесс деформирования таких набухших пленок в среде тех же растворителей, в которых проводили набухание. На рис. 3 представлены кривые растяжения ПЭТФ на воздухе и в среде пластифицирующих жидкостей после дос-

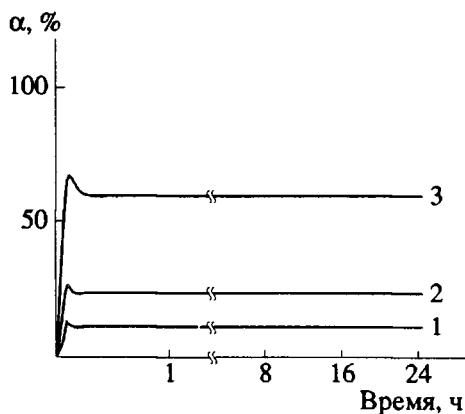


Рис. 1. Изотермы набухания ПЭТФ в ацетоне (1), ДМФА (2) и в диоксане (3).

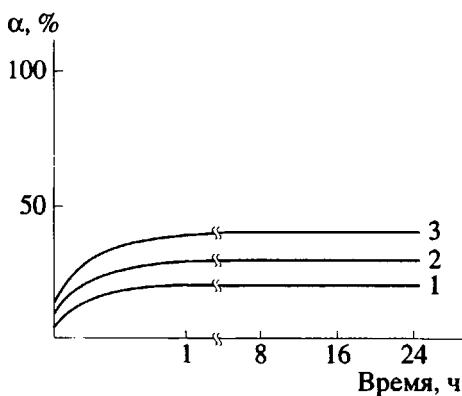


Рис. 2. Изотермы повторного набухания ПЭТФ в ацетоне (1), ДМФА (2) и в диоксане (3).

тижения сорбционного равновесия. Хорошо видно, что такие кривые резко отличаются от кривой растяжения на воздухе. Они имеют все особенности кривых растяжения кристаллических полимеров в пластифицирующих жидкостях, которые соответствуют неупругой деформации по механизму делокализованного крейзинга: падение начального модуля упругости, отсутствие предела текучести на кривых растяжения и очень значительное смещение всей кривой растяжения в область малых значений напряжений [6].

Отметим, что чем лучше жидкость взаимодействует с полимером, т.е. чем выше равновесная степень набухания, тем сильнее она снижает механические характеристики деформируемого в ней полимера, и наоборот (рис. 1 и рис. 3). Данные электронной и световой микроскопии (рис. 4а и 5а) свидетельствуют об отсутствии дискретных крейзов, что характерно для делокализованного крейзинга.

Итак, как и следовало ожидать [1, 2], кристаллизация ПЭТФ и одновременная пластификация его аморфных областей создает условия для реализации в нем делокализованного крейзинга при его растяжении в пластифицирующих жидкостях. Несмотря на некоторые особенности, реализация делокализованного крейзинга в ПЭТФ обусловлена теми же причинами и условиями, что и реализация делокализованного крейзинга в других полимерах [3 - 5], что подтверждает фундаментальный характер этого явления.

Рассмотрим, к каким последствиям приведет кристаллизация ПЭТФ при его термическом отжиге. Ранее [17], было показано, что в случае ПП не имеет значения, каким образом осуществляется его кристаллизация, путем отжига или обработкой вызывающим набухание растворителем. В обоих случаях при вытяжке в жидкостях удавалось осуществить смену механизма крейзинга полимера от классического к делокализованному. Для выяснения влияния термической кристаллизации ПЭТФ на механизм его деформации в пластифицирующей жидкости среде были взяты образцы аморфного ПЭТФ, отожженные при 140°C в течение 30 мин.

Как известно [15], ПЭТФ в этих условиях интенсивно кристаллизуется. Температура стеклования закристаллизованных таким образом образцов выше, чем у аморфного ПЭТФ (76°C) и составляет 93°C. Термически закристаллизованные образцы ПЭТФ практически не сорбируют выбранные растворители. Степень равновесного набухания при комнатной температуре не превышает 1%. По-видимому, термическая кристаллизация ПЭТФ настолько обедняет конформационный набор его макромолекул в аморфных областях, что гибкость полимерной цепи не может реализоваться, что в свою очередь препятствует процессу набухания в выбранных растворителях.

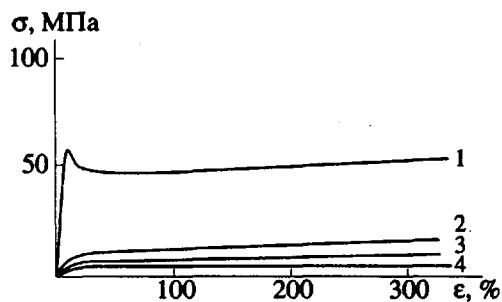


Рис. 3. Динамометрические кривые растяжения аморфного ПЭТФ на воздухе (1) и ПЭТФ, предварительно равновесно набухшего в ацетоне (2), ДМФА (3) и в диоксане (4).

На рис. 6 представлены кривые растяжения ПЭТФ, отожженного при 140°C, на воздухе (кривая 1) и в тех же жидкостях, что и на рис. 1. Хорошо видно, что при растяжении на воздухе и в жидкостях деформационные кривые имеют четко выраженный предел вынужденной эластичности. При растяжении полимера в жидкой среде на начальном участке кривой практи-

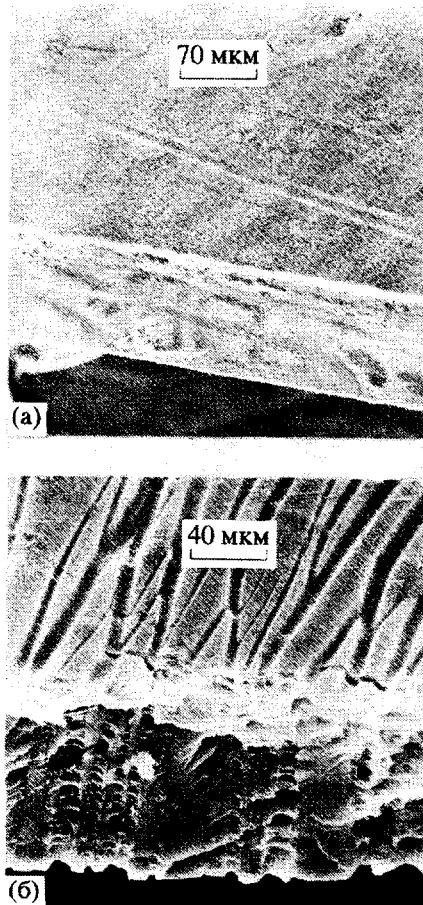


Рис. 4. Микрофотографии сколов образцов ПЭТФ, закристаллизованных под действием растворителя (а), и закристаллизованных термически равновесно-набухших и растянутых в диоксане на 50% (б).

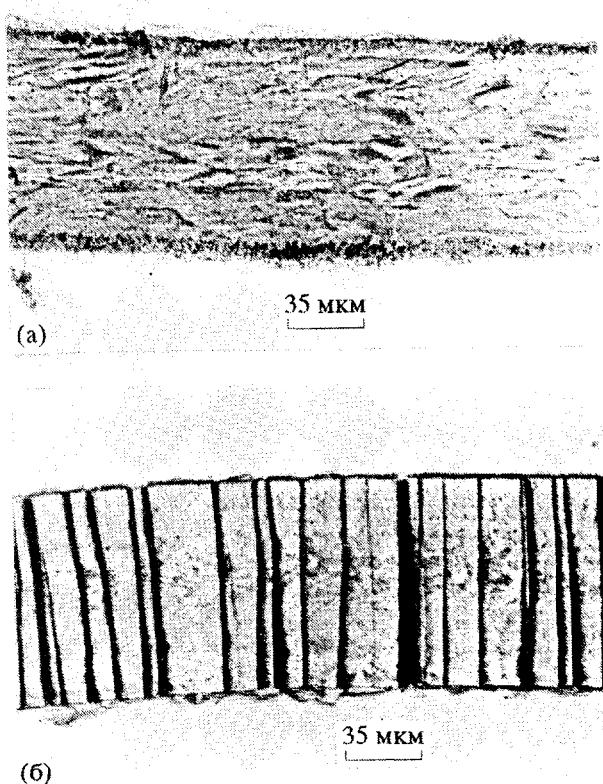


Рис. 5. Микрофотографии срезов образцов ПЭТФ, закристаллизованных под действием растворителя (а), и закристаллизованных термически (б) равновесно-набухших и растянутых в диоксане на 50%.

чески не наблюдается снижения начального модуля упругости по сравнению с его вытяжкой на воздухе. Тем не менее вся кривая растяжения смещается в область низких значений напряжения. Все эти особенности характерны для классического крейзинга.

Данный вывод подтверждается и результатами прямых микроскопических исследований. На

рис. 4б и 5б представлены микрофотографии сколов и срезов образцов ПЭТФ, закристаллизованных при 140°C и вытянутых в среде диоксана на 50%. Аналогичные результаты были получены и при растяжении образцов ПЭТФ в других пластифицирующих жидкостях. Результаты свидетельствуют о том, что растяжение термически закристаллизованных образцов ПЭТФ в так называемых пластифицирующих жидких средах приводит к реализации классического крейзинга.

Таким образом, кристаллизация ПЭТФ в пластифицирующих жидкостях и последующее растяжение его в этих же жидкостях позволяет осуществить деформирование по механизму делокализованного крейзинга. В то же время предварительная термическая кристаллизация ПЭТФ с последующим его растяжением в тех же средах реализует механизм деформирования по классическому крейзингу.

Механизмы наблюдаемых явлений заключаются, видимо, в том, что для реализации делокализованного крейзинга необходимо максимальное различие в механических свойствах кристаллической и аморфной компонент полимера [2]. Именно это условие выполняется, когда осуществляется кристаллизация ПЭТФ при его набухании в активных растворителях. В данном случае кристаллизация идет из набухшего состояния полимера, в результате чего конечный материал содержит значительные количества пластифицирующей жидкости в его аморфных областях. Благодаря этому обстоятельству аморфные области полимера оказываются пластифицированными настолько, что их температура стеклования становится ниже температуры испытания.

В результате растяжение закристаллизованного и содержащего растворитель ПЭТФ в среде пластифицирующей жидкости по сути своей ничем не отличается от растяжения таких полимеров, как ПЭВП [4] или ПП [3] в пластифицирующих жидких средах. Во всех случаях имеет место делокализованный крейзинг.

Принципиально другая ситуация складывается при растяжении термически закристаллизованного ПЭТФ. Как мы уже отмечали, в данном случае тот же растворитель, который вызывает набухание аморфного ПЭТФ, не может активно проникать в закристаллизованный полимер (степень равновесного набухания не превышает ~1%). Иначе говоря, по существу эти растворители превращаются из пластифицирующих по отношению к аморфному полимеру в поверхностноактивные или адсорбционно-активные по отношению к закристаллизованному ПЭТФ. Естественно, что ААС реализует классический крейзинг в полном соответствии с развитыми ранее представлениями [2].

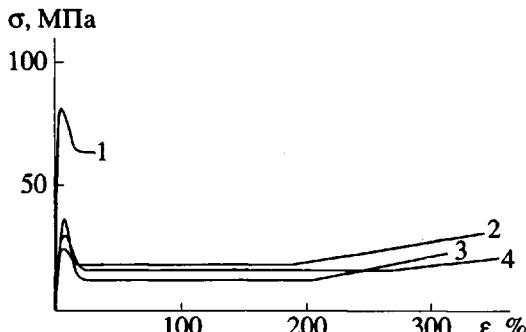


Рис. 6. Динамометрические кривые растяжения термически закристаллизованного ПЭТФ на воздухе (1), в ацетоне (2), ДМФА (3) и в диоксане (4).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Классический крейзинг реализуется в том случае, если жидкость не вызывает значительного набухания полимера и взаимодействует с ним главным образом на поверхностях раздела (поверхностное, поверхностино-активное взаимодействие). Делокализованный крейзинг реализуется в том случае, если активная жидкость способна проникать в ненагруженный полимер и находится там в растворенном состоянии в его аморфных областях (объемно-набухающее, пластифицирующее взаимодействие).

Такое разделение в значительной степени условно, поскольку в зависимости от ряда факторов между этими крайними рассмотренными видами взаимодействия полимер–растворитель имеется множество промежуточных случаев [18] и термин “адсорбционно-активная среда” является достаточно условным.

Приведенные данные, равно как и результаты работ [1, 17], показывают, что одна и та же среда на одном и том же полимере может демонстрировать как адсорбционно-активное, так и пластифицирующее действие. Очевидно, что при этом интенсивность межмолекулярного взаимодействия полимер–растворитель не изменяется, так как химическая природа функциональных групп полимера и растворителя не меняются при кристаллизации ПЭТФ. Решающим фактором становится способность жидкости проникать в объем полимера, которая и определяет вид крейзинга при деформировании полимера в активных средах.

Авторы выражают искреннюю признательность А.С. Кечекьяну за помощь в получении срезов полимерных образцов для микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
3. Шматок Е.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1752.
4. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2445.
5. Волынский А.Л., Уколова Е.М., Ярышева Л.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 593.
6. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Уколова Е.М., Козлов О.В., Вагина Т.М., Кечекьян А.С., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2614.
7. 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.
8. Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Кабанов Н.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 338.
9. Волынский А.Л., Луковкин Г.М., Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2357.
10. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 978.
11. Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2192.
12. Волынский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2727.
13. Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 887.
14. Rebenfeld L., Makarewicz P.J., Weigmann H.-D., Wilkes G.L. // J. Macromol. Sci. C. 1976. V. 15. No. 2. P. 279.
15. Щерба В.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1992.
16. Dusek K.K., Prins W. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. P. 1.
17. Шматок Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ. 1989. С. 162.
18. Шматок Е.А., Калинина С.В., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1282.

The Effect of Crystallization on the Mechanism of Drawing of Polyethylene Terephthalate in Interactive Liquid Environments

A. L. Volynskii, Yu. S. Belov, O. V. Arzhakova, L. M. Yarysheva, and N. F. Bakeev

Lomonosov Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 119899 Russia

Abstract – The effect of crystallization on the mechanism of PET drawing in active liquid environments was studied. The drawing of PET in the solvents, which induce its crystallization, is shown to proceed via the mechanism of delocalized crazing. The drawing of thermally crystallized PET in the same environments follows the mechanism of classical crazing. The ability of the liquid environment to penetrate into the polymer is found to control the mechanism of polymer drawing in contact with interactive environments.