

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ МАЛОАКТИВНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФАЛАТНЫХ ПЛЕНОК

© 1994 г. А. Л. Волынский, М. С. Аржаков, И. С. Караваевца, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 01.07.93 г.

Изучен процесс крейзинга в малоактивных по отношению к ПЭТФ жидкостях – этиленгликоле и глицерине. Найдены условия, позволяющие получить крейзованные пленки, содержащие значительные количества указанных низкомолекулярных веществ. Обнаружено, что испарение летучего компонента (спирта) из объема крейзов ПЭТФ, в том случае если он находится в смеси с этиленгликолем или глицерином, происходит не полностью. Предложен механизм обнаруженного явления.

Известно [1], что холодная вытяжка полимеров в адсорбционно-активных средах сопровождается развитием особого вида пористости. Это явление получило название крейзинга. В процессе такой вытяжки развивающиеся поры в структуре отдельных крейзов непрерывно заполняются окружающей активной жидкостью. В результате удается получить большое разнообразие пористых полимерных структур, заполненных низкомолекулярным жидким компонентом [2, 3]. Такие системы обладают необычными механическими, физико-химическими и другими свойствами. До сих пор [2, 3] были получены и изучены системы, в которых поры в структуре полимера заполнены активной жидкой средой, способной поддерживать крейзинг деформируемого в ней полимера.

Цель настоящей работы – исследование возможности введения в ПЭТФ путем крейзинга низкомолекулярных жидкостей, имеющих низкую адсорбционную активность по отношению к данному полимеру.

Очевидно, что в средах с низкой адсорбционной активностью деформация происходит по механизму развития шейки и не сопровождается возникновением пористости, что не позволяет ввести жидкость в объем полимера. Другим фактором, препятствующим развитию крейзинга, при прочих равных условиях являются транспортные затруднения, возникающие при проникновении жидкой среды в места активной деформации полимера, т.е. к вершинам растущих крейзов [4]. Третий фактор, определяющий механизм деформации полимера, – геометрия образца. Было показано [5], что скорость нагружения и размер поперечного сечения образца полимера определяют вид неупругой деформации: развитие шейки или крейзинг. В связи с этим важным вопросом является определение вида деформации

полимера в жидкой среде, т.е. определение условий, при которых эта деформация сопровождается развитием пористости. Характер деформации полимера может быть качественно оценен по механическому отклику полимера, деформированного в той или иной жидкой среде.

Согласно данным работы [5], одна из наименее активных и высоковязких жидких сред, способных вызывать крейзинг ПЭТФ, – этиленгликоль. Еще менее активная и более вязкая жидкость по отношению к ПЭТФ – глицерин, вообще не вызывающий его крейзинга. По этим причинам указанные жидкости были использованы для заполнения пористой структуры ПЭТФ, развивающейся при его крейзинге. Не менее важным кажется вопрос о миграции введенной в процессе деформации в полимер жидкости из объема крейзов. До сих пор были известны данные, касающиеся миграции активных жидкостей, способных вызывать крейзинг ПЭТФ (алифатические спирты) [2, 3]. В настоящей работе сделана первая попытка исследовать этот процесс для случая жидкостей, слабо взаимодействующих с полимером (этиленгликоль и глицерин).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали изотропные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 0.1; 0.16; 0.3 и 0.7 мм. Из пленок готовили образцы в форме двусторонних лопаток с размером рабочей части 22 × 6 мм. Деформирование образцов ПЭТФ проводили в изопропаноле, этиленгликоле, глицерине и смесях этиленгликоля : этанол (75 : 25 и 25 : 75 об.%), глицерин : этанол (75 : 25 и 25 : 75 об.%) и глицерин : изопропанол (20 : 80 мас. %). Образцы растягивали на универсальной разрывной машине "INSTRON-1122" со скоростью деформирования 5 мм/мин и вручных зажимах со скоростями 5 и 10 мм/мин до

необходимой степени удлинения. Количество захваченной в процессе деформирования жидкости определяли гравиметрически. Для удаления летучего компонента захваченной двухкомпонентной жидкостью деформированные образцы ПЭТФ сушили в изометрических условиях при 20°C под вакуумом в течение 2 сут до постоянной массы. Термогравиметрический анализ деформированных образцов ПЭТФ проводили на приборе "Mettler TA-4000" со скоростью нагревания 20 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [4, 6] было показано, что кривые растяжения полимера на воздухе с образованием шейки и в жидкой среде путем развития крейзов име-

ют существенные различия. Во-первых, в жидкой среде снижается предел вынужденной эластичности σ_{v} , по сравнению с соответствующей величиной, получаемой на воздухе. Во-вторых, спад напряжения после достижения предела текучести на воздухе происходит более резко, чем в жидкой среде. Причины этих различий рассмотрены в работах [4, 6]. Здесь лишь отметим, что, сравнивая кривые растяжения, можно с уверенностью определить не только механизм развития неупругой деформации полимера, но и получить качественную информацию об адсорбционной активности той или иной жидкой среды. В свою очередь эта информация позволяет сделать вывод об эффективности крейзинга, т.е. об эффективности процесса развития пористости в деформируемом полимере.

Рассмотрим процесс растяжения ПЭТФ в этиленгликоле. При скорости растяжения 5 мм/мин деформация образцов любой толщины (80, 160 и 300 мкм) происходит по механизму крейзинга, т.е. в этих условиях удается получить образцы ПЭТФ, пористая структура которых заполнена этиленгликолем. Данные механических испытаний подтверждаются прямым определением количества жидкости, захваченной полимерным образцом (табл. 1). Из табл. 1 следует четкая корреляция между снижением механических характеристик ПЭТФ в жидкой среде и включением жидкости в полимерную пленку. В то же время образцы пленок толщиной 700 мкм в этих условиях деформируются с образованием шейки, что соответствует данным работ [4, 6]. Указанное затруднение можно преодолеть двумя способами. Можно использовать так называемое предварительное зарождение крейзов. С этой целью образцы ПЭТФ нагружали до значений, близких пределу вынужденной эластичности, что соответствует степени удлинения 2 - 3%. После чего растяжение прекращали и оставляли образец в среде в нагруженном состоянии на 0.5 ч. За указанное время возникшие при нагружении полимера крейзы прорастают через все поперечное сечение образца. Дальнейшее растяжение таких образцов протекает по механизму крейзинга, поскольку в этом случае реализуется фактор множественности числа мест локализованной неупругой деформации полимера, подробно рассмотренной в работе [7]. Существует и другой путь для преодоления указанного затруднения. Он заключается в увеличении адсорбционной активности жидкой среды с одновременным понижением ее вязкости. С этой целью в этиленгликоль добавляли различные количества адсорбционно-активной жидкости - этанола. Как следует из табл. 1, в данном случае удается осуществить эффективный крейзинг ПЭТФ и получить образцы, содержащие значительные количества этиленгликоля.

Добавление активной жидкости в неактивную жидкую среду оказывается единственным путем

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов ПЭТФ, деформированных в этиленгликоле и смесях этиленгликоль-этанол

Толщина исходного образца, мкм	Содержание этиленгликоля, об. %	Степень вытяжки, %	Количество захваченной жидкости, %	Напряжение развития деформации σ , МПа	
				на воздухе	в среде
80	100	100	76.4	51.5	36.0
		200	128.4		
		300	149.3		
80	75	100	69.8	51.5	23.0
		200	122.5		
		300	137.8		
160	100	100	78.4	47.8	31.5
		200	129.3		
		300	153.2		
160	75	100	67.4	47.8	21.0
		200	126.7		
		300	138.4		
300	100	100	77.1	47.0	31.0
		200	127.1		
		300	152.2		
300	75	100	68.9	47.0	21.0
		200	124.4		
		300	139.5		
600*	75	100	71.1	44.5	21.0
		200	141.2		
		300	165.2		
600*	25	100	65.6	44.5	15.0
		200	130.5		
		300	135.9		

* С предварительным зарождением.

введения в ПЭТФ глицерина, поскольку, как было отмечено выше, чистый глицерин вообще не инициирует его крейзинг. Об этом свидетельствуют и данные механических испытаний ПЭТФ в среде глицерина и определение привеса деформированных образцов.

Было установлено, что добавление этанола в глицерин (табл. 2) также позволяет реализовать эффективный крейзинг ПЭТФ. На это указывают и результаты механических испытаний и увеличение веса деформированных образцов. Интересно отметить, что повышение концентрации глицерина в смеси спирт-глицерин приводит к заметному росту напряжения деформации, в то время как количество жидкого компонента, включенного в полимер, изменяется весьма незначительно. Таким образом показано, что существуют условия для эффективного введения в ПЭТФ жидких сред, имеющих малую адсорбционную активность (этиленгликоль) или вообще неспособных вызывать крейзинг ПЭТФ (глицерин).

Рассмотрим особенности удаления жидкого компонента из пленок ПЭТФ. В последние годы появились указания на то, что в некоторых случаях состав многокомпонентной жидкости, проникшей в объем крейза, отличается от состава жидкой смеси, в которой проводится деформация полимера [8].

На рис. 1 представлена зависимость количества введенного в ПЭТФ жидкого компонента при растяжении его в смеси изопропанол : глицерин (80 : 20 мас. %) от степени вытяжки полимера (кривая 1). Хорошо видно, что в этом случае имеет место экстремальная зависимость, аналогичная полученным ранее зависимостям для чистых спиртов [2]. Максимальное значение захваченной полимером жидкой среды в процессе деформации превышает 100 мас. %. После высушивания в вакууме в течение 2 сут количество захваченной жидкости заметно снижается (кривая 2) для всех степеней вытяжки. Очевидно, что уменьшение массы образцов ПЭТФ, вытянутых в жидкой среде в этих условиях, может происходить только за счет испарения изопропанола, поскольку глицерин в условиях сушки в вакууме при комнатной температуре практически не испаряется. Необходимо отметить, что в контрольных экспериментах из капли смеси изопропанол : глицерин состава 80 : 20 изопропанол количественно испаряется в тех же условиях высушивания. Кривая 3 на рис. 1 получена расчетным путем из следующих предположений: 1) в объем крейзов проникает смесь изопропанол : глицерин того же состава, в котором проводилась деформация (80 : 20); 2) при высушивании образцов изопропанол удаляется полностью, а в объеме крейзов остается чистый глицерин. Хорошо видно, что расчетная (3) и экспериментальная (2) кривые на рис. 1 существенно различаются. После высушивания в объеме крей-

зов оказывается в 2 - 3 раза больше жидкого компонента, чем это должно было иметь место при выполнении сделанных выше предположений.

Возникает вопрос о механизме обнаруженного явления. Возможны два объяснения этого эффекта. Первое – в объем крейза проникает жидкая среда, обогащенная глицерином по сравнению с составом смеси изопропанол : глицерин, в которой велось растяжение; второе – составы жидких смесей в объеме крейзов и в окружающем растворе одинаковы, но по каким-то причинам часть изопропанола не может испариться из объема крейза и обеспечивает избыточный вес образца по сравнению с расчетным.

Для ответа на поставленный вопрос образцы ПЭТФ, деформированные в растворе изопропанол-глицерин с концентрацией глицерина 20 мас. % до степени удлинения 50%, перед сушкой были выдержаны в течение 10 сут в изометрических условиях в растворах изопропанол-глицерин.

Таблица 2. Физико-механические характеристики образцов ПЭТФ, деформированных в смесях глицерин-этанол до различных степеней удлинения

Толщина исходного образца, мкм	Содержание глицерина, об. %	Степень вытяжки, %	Количество захваченной жидкости, %	Напряжение развития деформации σ , МПа		
				на воздухе	в чистом глицерине	в жидкой среде
80	75	100	64.0	52.0	51.5	25.5
		200	114.8			
		300	117.5			
80	25	100	57.8	52.0	51.5	16.5
		200	105.5			
		300	106.8			
160	75	100	63.1	48.0	48.5	27.5
		200	111.8			
		300	117.6			
160	25	100	59.3	48.0	48.5	15.5
		200	104.1			
		300	109.6			
300	75	100	61.4	46.5	47.5	33.5
		200	108.6			
		300	118.7			
300	25	100	58.7	46.5	47.5	18.5
		200	103.1			
		300	111.0			
600	25	100	56.2	44.5	46.5	19.5
		200	117.3			
		300	120.2			

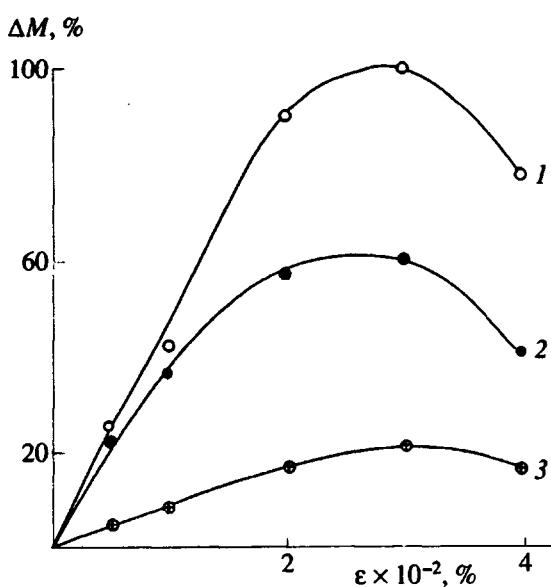


Рис. 1. Зависимость количества жидкости ΔM , захваченной в процессе растяжения, от степени деформации ϵ образцов ПЭТФ в смеси глицерин-изопропанол с концентрацией глицерина 20 мас. %: 1 – влажные образцы, 2 – сухие образцы, 3 – расчетная кривая. Пояснения в тексте.

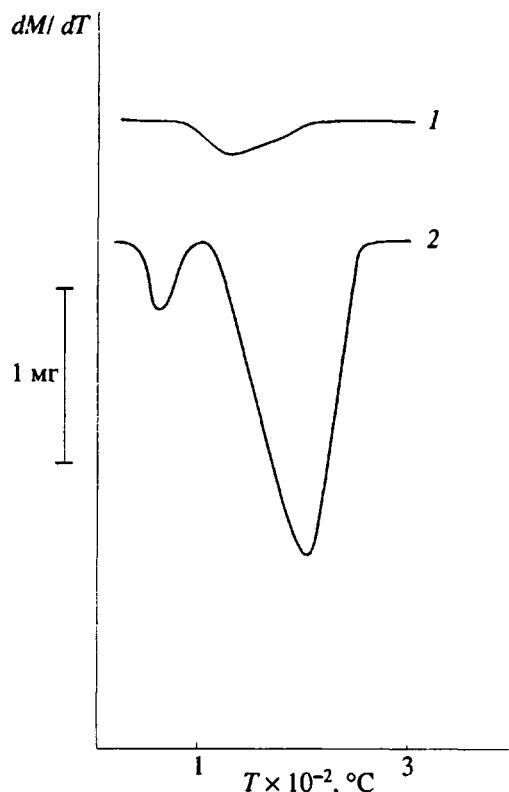


Рис. 2. Дифференциальные термогравиметрические кривые сухих образцов ПЭТФ, деформированных до 300% в изопропаноле (1) и в смеси глицерин : изопропанол = 20 : 80 мас. % (2).

церин. Первый из них был выдержан в том же растворе, в котором проводили растяжение, а второй – в растворе с концентрацией глицерина 50 мас. %.

Оказалось, что привес ΔM после сушки образца, выдержанного в течение 10 сут в том же растворе, в котором проводили его деформирование, совпадает с привесом контрольного образца, высущенного сразу же после растяжения. Выдерживание же деформированной пленки ПЭТФ в растворе изопропанол-глицерин с концентрацией глицерина 50 мас. % сопровождается ростом ΔM до 19%. Эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что концентрация раствора глицерина в изопропаноле в порах влажного образца ПЭТФ соответствует концентрации окружающего раствора и составляет 20 мас. %. Увеличение концентрации окружающего раствора до 50 мас. % приводит к обогащению глицерином пористой структуры ПЭТФ вследствие выравнивания концентраций окружающей среды и смеси, включенной в структуру крейзов.

Таким образом, превышение фактических привесов сухих образцов ПЭТФ над расчетными объясняется тем, что только определенная часть изопропанола смеси глицерин-изопропанол не может быть удалена из пористой структуры полимера при сушке. Общий привес сухих образцов определяется присутствием в полимере не чистого глицерина, а его раствора в изопропаноле определенной концентрации. Этот вывод подтверждается и данными термогравиметрического анализа. На рис. 2 представлены кривые потери массы образцов ПЭТФ, вытянутых в чистом изопропаноле (кривая 1) и смеси изопропанол-глицерин (кривая 2) на 300% и высущенных после этого в вакууме. Хорошо видно, что в первом случае захваченный изопропанол полностью удаляется из образца в интервале $90 - 200^{\circ}\text{C}$. Во втором имеются два четко выраженных пика потерь массы. Один – низкотемпературный, соответствующий испарению изопропанола, и второй – высокотемпературный (до 300°C), соответствующий уходу глицерина. Интересно отметить, что изопропанол, находящийся в образцах ПЭТФ в смеси с глицерином, удаляется при более низкой температуре (ср. кривые 1 и 2).

Таким образом, рассмотренные результаты позволяют сделать вывод о том, что в процессе деформирования ПЭТФ в среде изопропанол-глицерин не происходит селективного захвата одного из компонентов среды в пористую структуру полимера. Поры деформированного ПЭТФ содержат смесь глицерин-изопропанол той же концентрации, что и окружающий раствор. Однако при сушке этих образцов в изометрических условиях не происходит полного удаления спирта из раствора, включенного в объем крейзов. Напомним, что вакуумирование этого же раствора в свободном состоянии (в капле) сопровождается

полным испарением изопропанола. Другими словами, структурные перестройки, протекающие при сушке высокодисперсной структуры деформированного в адсорбционно-активной среде ПЭТФ, приводят к прочному удержанию внутри полимера даже такой летучей жидкости, как изопропанол. Для выяснения механизма данного явления рассмотрим процессы, протекающие при коагуляции высокодисперсной структуры крейзов полимера.

В работах [9, 10] был рассмотрен вопрос о структурных перестройках, имеющих место в объеме крейзов при ухудшении качества адсорбционно-активной среды, заполняющей их объем, или при полном удалении ее из объема крейзов. Согласно развитым представлениям, чем выше адсорбционная активность жидкой среды, заполняющей структуру крейзов, тем больше площадь межфазной поверхности полимера и наоборот. Ухудшение средства жидкой среды к полимеру ведет к коагуляции высокодисперсного материала крейза и уменьшает его межфазную поверхность.

Крайним случаем коагуляции высокодисперсной структуры является полное удаление из ее объема активной среды, т.е., по сути дела, замена жидкой среды на воздух, что имеет место при сушке образцов. В этом случае система коагулирует наиболее полно, поскольку воздух не адсорбируется на полимере и, следовательно, не понижает его свободную поверхностную энергию. Коагуляция высокодисперсного материала, однако, происходит таким образом, что образец содержит значительное количество микропустот. В поверхностном же слое возникшие фибриллы коагулируют так, что образуют сплошную, достаточно толстую пленку (до 3 мкм) [11], изолирующую внутренние микропустоты от окружающего пространства. Это своеобразные крышки, "запечатывающие" крейз снаружи.

В нашем случае в порах влажных образцов ПЭТФ имеется смесь двух резко отличающихся по поверхностной активности жидкостей: изопропанол более активен, чем глицерин. Сушка этих образцов, сопровождающаяся испарением только изопропанола из смеси, вызывает постепенное "ухудшение" активности смеси вследствие накопления менее активного компонента. Понятно, что процесс испарения изопропанола из раствора начинается в местах выхода крейзов на поверхность образца, т.е. на границе раздела раствор–глицерин–изопропанол–воздух. Это приводит, по-видимому, к локальному поверхностному ухудшению активности жидкости, заполняющей крейз. Система стремится в таких условиях снизить межфазную энергию, что возможно лишь при коагуляции фибрилл в поверхностных слоях крейза. Происхо-

дит, как показано в работе [11], формирование сплошного поверхностного слоя, "запечатывающего" крейз снаружи.

Другими словами, "захлопывание" крейза об разующейся крышечкой имеет место, когда активность обедненной изопропанолом смеси становится недостаточной для существования системы нескоагулировавших в поверхностном слое фибрилл. Естественно, что эти процессы определяются геометрией крейза, что в свою очередь напрямую зависит от степени деформирования. С этим, по-видимому, и связан тот факт, что "запечатывание" смеси изопропанол–глицерин в крейзе происходит при различных степенях обеднения смеси изопропанолом.

Таким образом, обнаруженное превышение привеса сухих образцов ПЭТФ, деформированных в двухкомпонентной адсорбционно-активной среде, над расчетными значениями объясняется спецификой коагуляции фибрилл высокодисперсной пористой структуры при изометрической сушке образцов. Формирование плотного поверхностного слоя препятствует полному удалению изопропанола из его смеси с глицерином, заполняющей объем крейзов, что и вносит дополнительный вклад в привес сухого образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
2. Волынский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 314.
3. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Ярышева Л.М., Уколова Е.М., Луковкин Г.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 178.
4. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 978.
5. Шитов Н.А., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1842.
6. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 859.
7. 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.
8. Кондратов А.П., Громов А.Н., Манин В.Н. Капсулирование в полимерных пленках. М.: Химия, 1990.
9. Волынский А.Л., Александров А.Г., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1855.
10. Волынский А.Л., Козлова О.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2230.
11. Волынский А.Л., Бекман И.Н., Шелехин А.Б., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1731.

Migration of Low-Active Liquids in Porous Structure of Crazed Poly(ethylene Terephthalate) Films

A. L. Volynskii, M. S. Arzhakov, I. S. Karachevtseva, and N. F. Bakeev

Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

Abstract – Crazing of PET films in liquid environments (ethylene glycol and glycerol) was studied. The conditions for preparation of crazed films containing noticeable amounts of the above low-molecular-mass substances were specified. Evaporation of a more volatile component (alcohol) from the craze structure of PET containing binary mixture of alcohol with ethylene glycol or glycerol was shown to be incomplete. The mechanism of the above phenomenon was proposed.