

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ И СТЕПЕНИ ВЫТЯЖКИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА ВЫДЕЛЕНИЕ ЖИДКОЙ СРЕДЫ, ВКЛЮЧЕННОЙ В СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРА ПРИ КРЕЙЗИНГЕ¹

© 1995 г. Л. М. Ярышева, И. С. Караваевцева, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 06.10.94 г.

Изучен процесс выделения жидкости из пленок ПЭТФ в зависимости от степени вытяжки полимера и толщины исходных пленок. Показано, что количество выделяющейся жидкости не зависит от степени вытяжки полимера и связано с протеканием коагуляционных процессов в структуре крейзов. С другой стороны, количество выделяющейся жидкости уменьшается с увеличением толщины исходных пленок, и эффект их пролонгированного выделения возрастает для пленок большой толщины.

Холодная вытяжка полимеров в адсорбционно-активных жидкостях средах (AAC) осуществляется по механизму крейзинга и приводит к образованию специфической фибрillярно-пористой структуры вследствие диспергирования полимера на мельчайшие агрегаты, построенные из ориентированных макромолекул [1]. Известно, что этот процесс сопровождается включением низкомолекулярной жидкости в структуру полимера при его вытяжке в жидкостях средах. Однако в работах, посвященных изучению явлений, связанных с деформацией полимеров в AAC, не уделяли достаточно внимания процессам выхода жидкости из структуры полимера после прекращения их контакта [1, 2].

Было высказано предположение, что удаление жидкости из фибрillярно-пористой структуры крейзов как высокодисперской коллоидной системы обусловлено ее термодинамической неустойчивостью и протеканием коагуляционных процессов [1]. Для понимания механизма этого явления необходимо проведение комплексных исследований кинетики выделения жидкостей в зависимости от условий деформирования полимера и природы жидкости среды.

До сих пор [3, 4] были получены данные, касающиеся выхода из объема крейзов некоторых AAC – алифатических спиртов, имеющих низкую вязкость и способных поддерживать эффективный крейзинг ПЭТФ. Высокая летучесть таких жидкостей затрудняет изучение кинетики их выделения из структуры полимера и не позволяет однозначно оценить природу данного явления. Вместе с тем в работе [5] были найдены условия,

позволяющие осуществлять деформирование ПЭТФ в присутствии высоковязких жидкостей путем добавления в эти жидкости менее вязкого компонента.

В связи с этим цель настоящей работы – исследование процесса миграции высоковязкой жидкости (глицерин с 25 об.% этанола) из пористой структуры пленок ПЭТФ, находящихся в свободном состоянии после их деформации в этих жидкостях, и изучение факторов, влияющих на скорость выделения жидкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 160 и 300 мкм. Образцы в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части 6 × 22 мм деформировали с постоянной скоростью растяжения 5 мм/мин до различных степеней вытяжки в среде глицерина с 25 об. % этанола. Затем образцы удаляли из среды, освобождали из зажимов растягивающего устройства и весовым методом определяли изменения во времени относительного количества жидкости среды в пленках деформированного полимера и усадку этих образцов. Количество жидкости среды, содержащейся в деформированных образцах ПЭТФ, оценивали как величину, отнесенную к исходной массе полимера M_0 , т.е. как $(M_t - M_0)/M_0$, где M_t – вес деформированного полимера со средой в определенное время после окончания вытяжки. А количество жидкости, выделяющейся из деформированных образцов ПЭТФ – как отношение $\Delta m/m_0$, где Δm – количество жидкости, выделившейся из образцов за определенное время после окончания вытяжки, а m_0 – количество жидкости, захваченной в процессе вытяжки.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-0592).

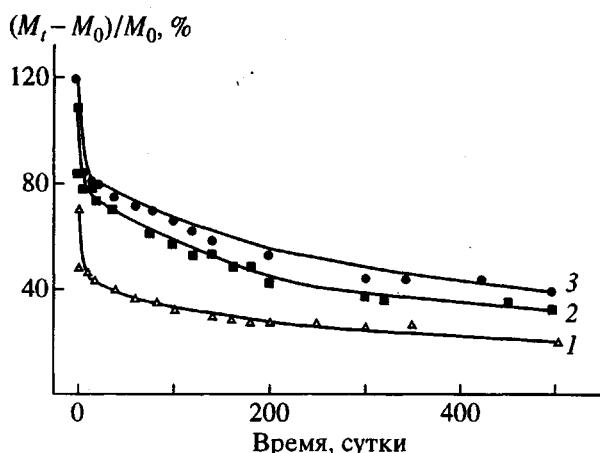


Рис. 1. Изменение во времени относительного количества жидкой среды в образцах ПЭТФ толщиной 300 мкм, деформированных в среде глицерина с 25 об. % этанола до степени вытяжки 100 (1), 200 (2) и 300% (3).

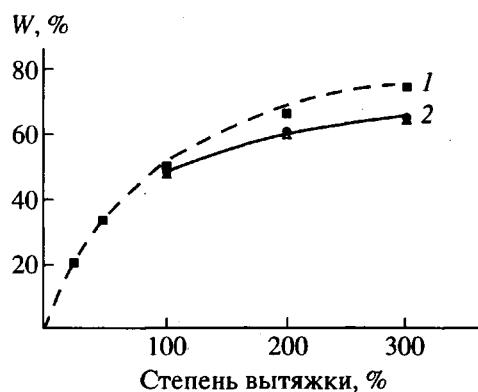


Рис. 2. Зависимость пористости образцов ПЭТФ различной толщины, деформированных в среде глицерина с 25 об. % этанола, от степени вытяжки полимера. 1 – теория, 2 – эксперимент.

Скорость выделения жидкости из образцов в определяли как относительное изменение количества выделяющейся жидкости $\Delta m/m_0$ в единицу времени.

Пористость полимера W , деформированного в жидких средах, находили как отношение приращения объема образца в процессе вытяжки ΔV к объему деформированного полимера $V_0 + \Delta V$: $W = \Delta V/(V_0 + \Delta V)$, где V_0 – исходный объем полимера. Геометрические размеры образца ПЭТФ, деформированного до определенной степени, измеряли с помощью проектора с десятикратным увеличением и оптиметра ИЗВ-2 с точностью измерений ± 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования закономерностей выделения жидкости из объема крейзов

были выбраны условия деформирования ПЭТФ в среде глицерина с 25 об. % этанола, при которых зарождается максимально большое число крейзов и их структура практически не зависит от условий деформирования. Согласно данным, приведенным в работе [6], увеличение числа крейзов и независимость параметров фибриллярно-пористой структуры от условий деформирования ПЭТФ наблюдается при вытяжке пленок толщиной 170 мкм и выше и использовании приема по предварительному зарождению крейзов. В связи с этим процесс выделения жидкой среды из пленок ПЭТФ в зависимости от степени вытяжки полимера и толщины исходных пленок был изучен на пленках толщиной 160 и 300 мкм с предварительным зарождением крейзов.

На рис. 1 показано изменение во времени относительного количества жидкой среды, содержащейся в пленках ПЭТФ толщиной 300 мкм, деформированных до различных степеней вытяжки в среде глицерина с 25 об. % этанола и находящихся в свободном состоянии на воздухе. Хорошо видно, что на данных кривых можно выделить два участка: в начальный период времени наблюдается интенсивное удаление жидкости из образцов, тогда как при большем времени выдерживания пленок ПЭТФ на воздухе количество выделяющейся жидкости заметно падает. Следует отметить, что этот процесс протекает достаточно длительное время, и даже за год система не приходит к равновесию.

Изменение во времени относительного количества жидкости, содержащейся в пленках ПЭТФ, деформированных до степеней вытяжки 100, 200 и 300% (рис. 1) имеет сходный характер (наличие двух характерных участков). Однако в зависимости от величины деформации наблюдается и некоторое различие между кривыми 1 – 3, которое состоит прежде всего в том, что с увеличением степени вытяжки возрастает количество жидкости, захваченной полимером в процессе деформации, что соответствует начальным точкам на кривых 1 – 3 (рис. 1). Такая же тенденция прослеживается и на втором участке, и чем выше степень вытяжки, тем больше жидкости остается в полимере в определенный момент времени.

Различие в количестве выделяющейся жидкости и усадке пленок ПЭТФ, деформированных до разных степеней вытяжки, очевидно, связано прежде всего с тем, что в процессе деформации полимера по механизму крейзинга с повышением степени вытяжки увеличивается доля полимера перешедшего в крейзы, соответственно, возрастает его пористость и количество жидкости, захваченной в пористую структуру полимера в процессе его вытяжки в жидких средах.

На рис. 2 показана зависимость теоретической (кривая 1) и экспериментальной (кривая 2) пори-

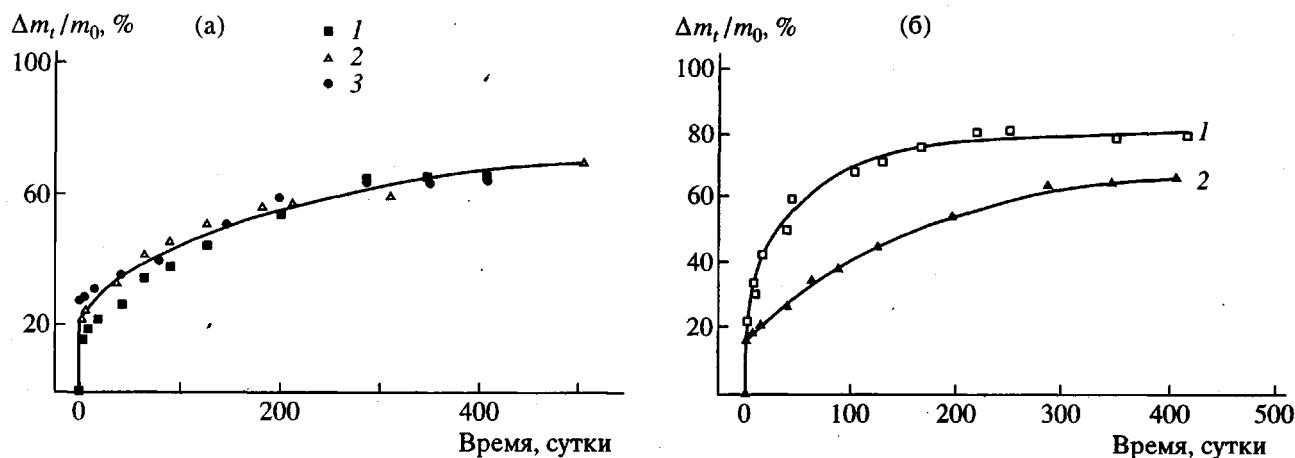


Рис. 3. Изменение во времени относительного количества жидкой среды, выделяющейся из образцов ПЭТФ деформированных в среде глицерина с 25 об. % этанола а: степень вытяжки 100 (1), 200 (2) и 300% (3), толщина образцов 300 мкм; б: степень вытяжки 200%, толщина образцов 160 (1) и 300 мкм (2).

стости деформированных образцов ПЭТФ от степени их вытяжки в среде глицерина с 25 об. % этанола.

Расчет теоретической зависимости величины пористости W от степени вытяжки проводили, предположив, что вся деформация полимера приводит к увеличению его объема, по уравнению

$$w = \frac{\epsilon}{\epsilon + 100} \times 100\%,$$

где ϵ – степень вытяжки полимера. Реально измеряемая величина пористости вследствие протекания коагуляционных процессов в процессе вытяжки и вклада сдвиговой деформации уменьшается по сравнению с предсказываемыми уравнением значениями, как это видно из рис. 2 (кривая 2).

Экспериментальные значения величины пористости образцов, деформированных на 100, 200 и 300% составляют 48, 60 и 64% и практически не зависят от толщины исходной пленки ПЭТФ.

Необходимо отметить, что при выбранных в работе условиях деформирования пленок ПЭТФ пористость образцов возрастает при увеличении степени вытяжки вплоть до 300%. Это обусловлено, по-видимому, высокой плотностью возникающих крейзов, так как для увеличения их числа использовали прием по предварительному зарождению крейзов [7], высокой вязкостью жидкой среды используемой для деформации образцов ПЭТФ [1] и, наконец, большой толщиной пленок ПЭТФ – 160 и 300 мкм [7]. Все перечисленные выше факторы способствуют уменьшению интенсивности структурных перестроек в крейзах и увеличению пористости образцов в процессе вытяжки.

Итак, увеличение количества выделяющейся жидкости из деформированных образцов ПЭТФ

(рис. 1) с возрастанием степени вытяжки обусловлено увеличением пористости образцов и первоначального количества жидкости, захваченной в структуру крейзов. В связи с этим для однозначной интерпретации влияния условий деформирования полимера на процесс выделения жидкой среды из пористой структуры крейзов представляется целесообразным оценивать этот процесс не только в традиционно используемых величинах для характеристики сорбции и десорбции низкомолекулярных жидкостей из полимеров, но и как некоторую величину, отнесенную к единице объема крейзов, или, соответственно, к количеству жидкости, захваченной в процессе вытяжки. Действительно, отнесение количества жидкости, выделяющейся из деформированного образца, только к исходной массе образца M_0 никак не учитывает тот факт, что при одинаковой исходной массе образца вытяжка его до различных степеней деформации приводит к разному содержанию в нем жидкой среды. Таким образом, представлялось целесообразным оценивать процесс выделения жидкой среды как величину, отнесенную к первоначальной массе захваченной жидкости m_0 , которая прямо связана с долей диспергированного материала в образцах ПЭТФ.

На рис. 3 показано изменение во времени относительного количества жидкой среды $\Delta m_t / m_0$, выделяющейся из образцов ПЭТФ толщиной 300 мкм, деформированных в среде глицерина с 25 об. % этанола до различных степеней вытяжки. Хорошо видно, что независимо от степени вытяжки все данные описываются практически одной кривой. Напомним, что в работе были выбраны такие условия деформирования, при которых параметры фибрillлярно-пористой крейзов не должны зависеть от степени вытяжки ПЭТФ. Независимость количества выделяющейся жид-

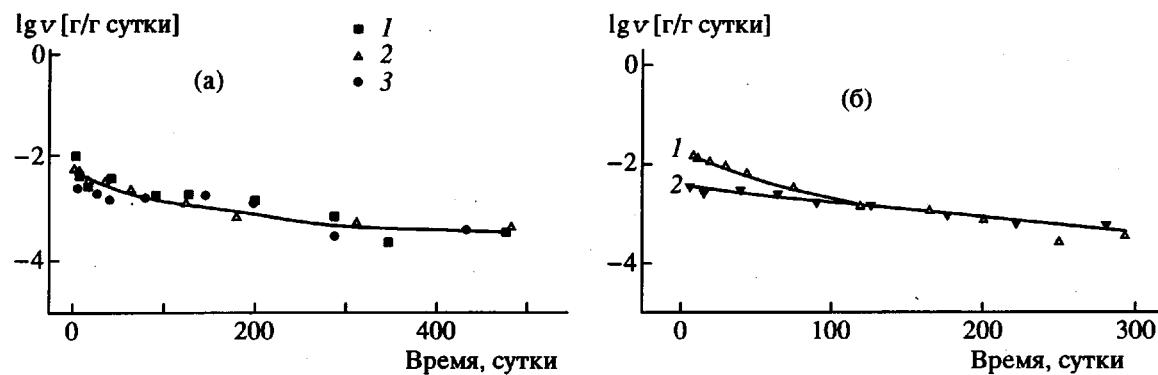


Рис. 4. Скорость выделения жидкой среды из образцов ПЭТФ, деформированных в среде глицерина с 25 об. % этанола. а: толщина образцов 300 мкм; степень вытяжки 100 (1), 200 (2) и 300% (3); б: степень вытяжки 200%, толщина образцов 160 (1) и 300 мкм (2).

кости от степени вытяжки свидетельствует о том, что не только структура крейзов, возникающих в процессе вытяжки, но и структурные перестройки в них, обусловливающие процесс удаления жидкости после вытяжки, в данных условиях растяжения почти не зависят от степени деформирования. Иными словами, если при вытяжке в одной и той же среде структура образующихся крейзов одинакова, то и выделение жидкости, связанное с протеканием коагуляционных процессов, осуществляется одинаковым образом и практически не зависит от величины деформации.

Важным фактором, влияющим на развитие крейзов и их структуру в процессе вытяжки, а также на устойчивость возникающей структуры во времени является толщина деформируемых пленок ПЭТФ [7, 8]. Представляло интерес проследить, как изменение толщины пленок ПЭТФ отразится на процессе выделения жидкой среды из данных образцов. Использовали пленки ПЭТФ толщиной 160 и 300 мкм, деформирование которых проводили в среде глицерина с 25 об. % этанола до степени вытяжки 200% (рис. 3).

Заметим, что пористость пленок ПЭТФ, деформированных в этих условиях, как было показано на рис. 2, не зависит от толщины пленок и равна 60%. Таким образом, можно предположить, что при выбранных условиях деформирования ПЭТФ (использование пленок толщиной 160 и 300 мкм и приема по предварительному зарождению крейзов), структура крейзов, образующаяся при вытяжке полимера в жидкой среде, также одинакова для пленок различной толщины [7].

Вместе с тем, как видно из данных представленных на рис. 3б толщина исходной пленки оказывает существенное влияние на процесс выделения жидкой среды из деформированных образцов ПЭТФ; чем больше толщина пленок, тем меньшее количество жидкости выделяется за определенный промежуток времени. Так, образцы ПЭТФ толщиной 160 мкм за 300 суток теряют

около 80% захваченной жидкости, тогда как образцы толщиной 300 мкм за этот же время теряют лишь 60% жидкости. Аналогичным образом изменяется и усадка этих образцов, которая составила 70 и 50% соответственно.

Указанные различия связаны с разным временем достижения системой равновесного состояния. Хорошо видно, что в образцах ПЭТФ толщиной 160 мкм за 400 суток практически достигнуто равновесное состояние (рис. 3б, кривая 1), т.е. кривая, характеризующая выделение жидкости, выходит на насыщение. В то же время в образцах толщиной 300 мкм даже за 400 суток равновесие не устанавливается (рис. 3б, кривая 2). Разное время достижения равновесного состояния в пленках ПЭТФ толщиной 160 и 300 мкм, очевидно, связано с различным отношением поверхности крейзованного материала образца к его объему. Для пленок меньшей толщины это отношение выше, т.е. большая доля крейзов, находящихся в поверхностном слое, и следовательно, такие образцы достигнут равновесного состояния за более короткие промежутки времени.

Заметим, что на кривых выделения жидкой среды из деформированных образцов ПЭТФ (рис. 3а, 3б) наиболее интересной является область второго участка в связи с возможностью практического использования систем с пролонгированным выделением низкомолекулярных компонентов. В связи с этим была проведена оценка скорости выделения жидкой среды из деформированных образцов ПЭТФ в зависимости от степени вытяжки и исходной толщины пленок полимера (рис. 4).

Как видно из данных, представленных на рис. 4а скорость выделения жидкой среды из образцов ПЭТФ, деформированных до различных степеней вытяжки, не зависит от величины деформации и на втором участке является практически постоянной. Для пленок ПЭТФ разной толщины отличия в скорости выделения жидкости наблю-

даются лишь на первом участке (до 100 суток), тогда как на втором участке скорость выделения не зависит от толщины образца и является величиной практически постоянной (рис. 4б).

Таким образом, структура полимера, возникающая при его растяжении в среде глицерина с 25 об.% этанола, оказывается термодинамически неустойчивой вследствие наличия высокоразвитой поверхности и больших внутренних напряжений в сравнительно лабильной полимерной матрице. Такая система, учитывая высокую гибкость образующихся при вытяжке полимера в жидкких средах структурных элементов-фибрill и их коллоидные размеры, способна самопроизвольно уменьшать межфазную поверхность и при этом выдавливать часть захваченной жидкой среды.

Количество выделяющейся жидкости, отнесенное к единице объема крейзов, не зависит от степени вытяжки полимера, что подтверждает независимость структурных параметров образующихся крейзов в данных условиях вытяжки от величины деформации и одинаковый характер их структурных перестроек. С другой стороны, количество выделяющейся жидкой среды уменьшается с увеличением толщины исходных пленок, так как растет вклад поверхности для пленок ПЭТФ меньшей толщины и, таким образом, эф-

фект пролонгированного выделения жидкости возрастает для пленок ПЭТФ больших толщин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984. С. 192.
2. Ефимов А.В., Бондарев В.В., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1680.
3. Волынский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 314.
4. 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.
5. Волынский А.Л., Аржаков М.С., Каракецева И.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 85.
6. Миронова А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1994.
7. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2673.
8. Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 33. № 2. С. 61.

The Effect of Film Thickness and Tensile Strain of the Solvent-Crazed Poly(ethylene Terephthalate) Films on the Migration of Low-Molecular-Mass Liquids from the Craze Structure

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

*Moscow State University
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract – Migration of low-molecular-mass liquids entrapped in the porous structure of solvent-crazed PET samples was studied as a function of tensile strain and thickness of initial polymer films. The relative amount of liquid released from the craze structure was found to be independent of tensile strain of solvent-crazed samples and was controlled by coagulation processes within the craze structure. On the other hand, the amount of released liquid was shown to decrease with increasing the thickness of initial PET films, and the phenomenon of prolonged release was most pronounced for thick solvent-crazed films.