

УДК 541.64.539.3

ДВА МЕХАНИЗМА И ДВЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО УДЛИНЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФАЛАТА, СОДЕРЖАЩЕГО КРЕЙЗЫ.

© 1995 г. А. П. Кондратов, В. Ф. Садыков, А. Н. Громов, Е. М. Клендо

Военная академия химической защиты
107005 Москва, Бригадирский пер., 13

Поступила в редакцию 19.07.94 г.

Исследован процесс самопроизвольного удлинения ПЭТФ, предварительно деформированного в физически активной среде, при нагревании и набухании в жидкых средах. Выявлены различия механизмов удлинения пленок ПЭТФ, содержащих крейзы, при термообработке и пластификации. Предложены стереометрическая и вязкоупругая модели процесса самопроизвольного удлинения, установлены количественные закономерности продольно-поперечного переноса в полимерных пленках под действием внутренних напряжений.

Термообработка тонких ПЭТФ-пленок или волокон, подвергнутых вытяжке в физически активной среде, приводит к увеличению их продольных размеров – самопроизвольному удлинению, достигающему десятков процентов [1 - 3]. Аналогичный эффект наблюдается при нормальных условиях после погружения пленок или волокон ПЭТФ, содержащих крейзы, в растворители [4]. Самопроизвольное удлинение частично или полностью необратимо вследствие кристаллизации ПЭТФ, ускоряющейся при нагревании и(или) набухании полимера. Кристаллизация полимера в ориентированном состоянии сопровождается агрегацией параллельных фибрill, сокращением межфазной поверхности высокодисперской системы и боковой контракцией крейзов [1 - 6]. Кристаллизация ПЭТФ, содержащего крейзы, фиксирует остаточный уровень межфазной поверхности системы и "устойчивую" пористость волокон и пленок за счет увеличения жесткости полимера. Закономерности формирования пористой структуры крейзов и их стабилизация заслуживают детального изучения.

Процесс самопроизвольного удлинения принят [1 - 5] разделять на две стадии: стадию "накопления" сжимающих напряжений в упругодеформированной стеклообразной матрице вследствие удаления физически активной среды из крейза и коагуляции фибрill в параллельные крупные пучки [1], и стадию поперечного сжатия полимера, размягченного под действием тепла или пластификатора. При этом величина самопроизвольного удлинения должна соответствовать боковой контракции полимера и возрастать по мере удаления физически активной среды из крейзов при сушке в изометрических условиях перед термообработкой или набуханием в жидкости. Соот-

ветствие продольного и поперечного переноса полимера является ключевым в определении механизма самопроизвольного удлинения ПЭТФ, содержащего крейзы. Закономерности продольно-поперечного переноса в полимерных пленках после крейзинга не исследовались количественно ни при термообработке в жидкой или газовой средах, ни при набухании в растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной $440 \pm 10 \times 10^{-6}$ м. В качестве физически активной среды, в которой проводили холодную вытяжку ПЭТФ, использовали *n*-бутиловый спирт или его 8%-ный раствор в воде. Деформацию осуществляли на испытательной машине "Instron TM-M" с постоянной скоростью 1 мм/мин. Термообработку пленок, содержащих крейзы, осуществляли в изометрических условиях в дистиллированной воде (далее – вода) при 20 - 100°C сразу после вытяжки или сушки образцов при нормальных условиях.

Кристаллизация ПЭТФ после вытяжки в физически активной среде, обеспечивающая стабилизацию пористой структуры полимера, может быть осуществлена нагреванием выше температуры стеклования [1, 5] и обработкой растворителем, вызывающим набухание ПЭТФ [4]. Возможно сочетание обоих приемов или облучение потоком частиц (электронов) с одновременным радиационным разогревом полимера [3]. Кристаллизация ПЭТФ, содержащего крейзы, путем термообработки в инертном жидком теплоносителе, например воде, представляется нам наиболее технологичной и экологически чистой опера-

цией, которая может найти практическое применение в производстве пористых сорбентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Самопроизвольное удлинение пленок ПЭТФ, нагреваемых в воде непосредственно после вытяжки в *n*-бутаноле или его водном растворе, частично обратимо и существенно зависит от температуры воды (рис. 1). Под обратимостью самопроизвольного удлинения ПЭТФ подразумевается последующая (итоговая) усадка частично закристаллизованного образца при сушке в свободном состоянии. Усадка образцов (обратимость самопроизвольного удлинения) не проявляется при температуре воды 90 - 100°C, что свидетельствует о достижении достаточной жесткости кристаллических образований, препятствующих коагуляции фибрill в крейзах при удалении физически активной среды (*n*-бутанола) из пор и полной релаксации сжимающих напряжений в промежутках между крейзами при температуре выше температуры стеклования полимера. Ранее предполагали [1], что сжимающие напряжения в недеформированной части ПЭТФ порождаются коагуляцией фибрill в крейзах при удалении физически активной среды и, следовательно, самопроизвольное удлинение полимера должно возрастать по мере понижения количества жидкой среды. Однако увеличения самопроизвольного удлинения ПЭТФ во время сушки в изометрических условиях после деформации в *n*-бутаноле не установлено. В процессе удаления *n*-бутанола из пленок ПЭТФ, содержащих крейзы (сушка на воздухе), усадочные напряжения увеличиваются на 40%, а самопроизвольное удлинение уменьшается (таблица).

Последнее обстоятельство указывает на отсутствие прямой связи процессов коагуляции фибрill при удалении физически активной среды из крейзов с величиной усадочных напряжений и самопроизвольного удлинения полимеров при термообработке. По-видимому, сжимающие напряжения в стеклообразной полимерной матрице возникают вне зависимости от коагуляционных явлений при сушке ПЭТФ, содержащего крейзы, и обусловлены их строением. Для описания механизма и движущих сил самопроизвольного удлинения целесообразно использовать представления о строении "микрошайки" [7, 8] и вязкоупругую механическую модель полимера (рис. 2). Микрошайку можно рассматривать в качестве структурного элемента фибрillы или пучка фибрill [9], форма и размеры которого определяют величину сжимающих усилий в монолитных участках образца ПЭТФ, следовательно, и величину возможного удлинения.

Исходя из экспериментально измеренных значений предела текучести ПЭТФ на сжатие

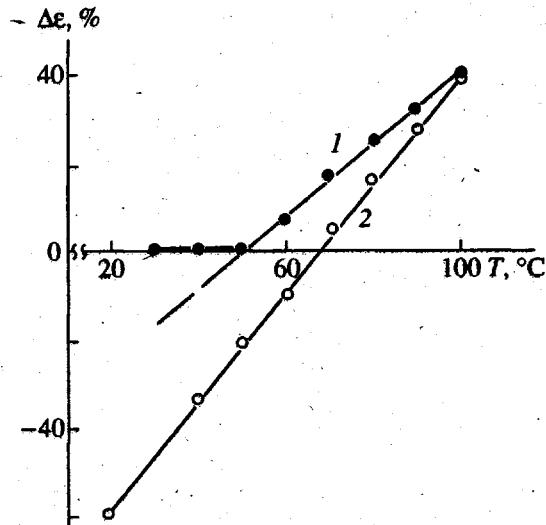


Рис. 1. Зависимость от температуры воды величины самопроизвольного удлинения пленок ПЭТФ, деформированных в *n*-бутаноле на 100% и термообработанных в изометрических условиях в воде в течение 5 мин до (1) и после сушки (2) в свободном состоянии (24 ч).

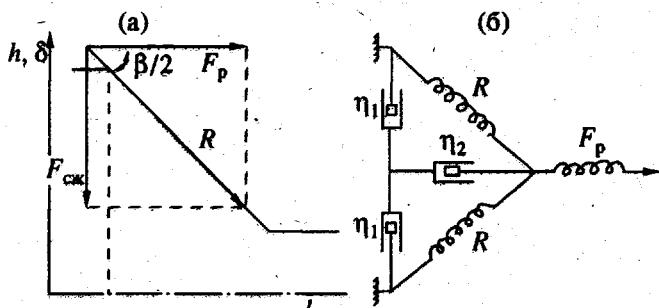


Рис. 2. Геометрическая схема переходной зоны крейза (а) и ее вязкоупругая модель (б).

(~11 МПа) при температуре возникновения самопроизвольного удлинения (около 55 - 60°C) и напряжения зарождения крейзов (предел текучести на растяжение в физически активной среде 13 - 14 МПа) можно оценить стереометрию переходной зоны микрошайки. Телесный угол условной микрошайки и, по-видимому, конусообразной части фи-

Параметры пленок ПЭТФ в изометрическом состоянии, деформированных в *n*-бутаноле на 50%

Время сушки, ч	Доля физически активной среды, в образце, об. %	Напряжение, МПа	Самопроизвольное удлинение
0	50.0	10.2	52.0
0.1	38.0	14.7	50.0
1.0	22.0	12.5	30.0
10.0	10.0	11.8	24.0

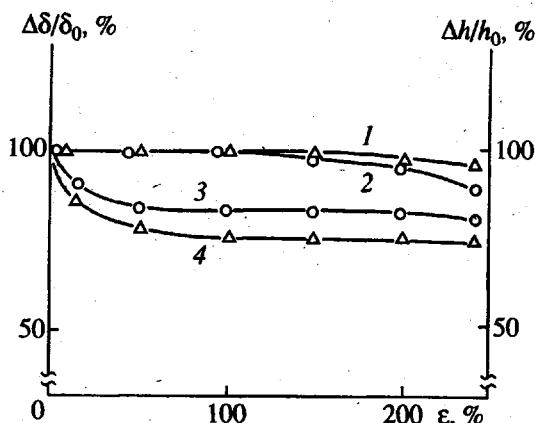


Рис. 3. Изменение поперечных размеров по ширине (1, 4) и толщине (2, 3) исходных пленок ПЭТФ (1, 2) и термообработанных в воде при 100°C в течение 5 мин (3, 4) в зависимости от деформации в *n*-бутаноле.

брилл в крейзах ПЭТФ, равен $\arctg 11/13$, что составляет $80^\circ - 90^\circ$. При вытяжке пленок в физически активной среде, сжимающее напряжение существенно меньше предела текучести ПЭТФ при 20°C, поэтому рост крейзов не сопровождается синхронным сокращением ширины и толщины образцов. При повышении температуры до 50 - 60°C сжимающие напряжения становятся соизмеримыми с пределом текучести ПЭТФ на сжатие и промежутки между крейзами пластически деформируются (рис. 3). Уменьшение поперечных размеров промежутков между крейзами приводит к увеличению их длины и к самопроизвольному макроскопическому удлинению образцов, которое прямо пропорционально числу (линейной плотности) крейзов.

Самопроизвольное удлинение ПЭТФ, содержащего крейзы, наблюдается при термообработке образцов в напряженном состоянии сразу после вытяжки в физически активной среде и после сушки на воздухе, а также при термообработке образцов в свободном состоянии. Это означает, что вещество переходной зоны микрощейки помимо упругих свойств обладает высокой вязкостью и структурой, позволяющей на длительное время “запасать” упругую энергию сжатия или растяжения полимерной матрицы. Схематически вязкоупругие свойства переходной зоны могут быть отражены моделью, изображенной на рис. 26. Внешний источник энергии – растягивающее устройство – в процессе вытяжки и формирования конусообразной переходной зоны крейза создает вязкоупругий контур напряженного объема [10], свойства которого моделируются упругими элементами R , направленными по образующей телесного угла β , и вязкими элементами η_1 и η_2 , определяющими податливость контура при из-

менении условий: повышении температуры или пластификации полимера.

В рамках принятых модельных представлений о структуре и механических свойствах переходных участков крейзов проведем количественный анализ эффектов самопроизвольного удлинения при термообработке и набухании в растворителях и сравним их закономерности.

Предположим, что самопроизвольное удлинение ПЭТФ, содержащего крейзы, обусловлено только пластической деформацией монолитных промежутков между крейзами под действием сжимающих усилий, а ширина крейзов (длина фибрилл) не изменяется. Тогда при условии несжимаемости полимера величина относительного удлинения монолитной части образцов ϵ_p должна точно соответствовать величине, определяемой по соотношению

$$\epsilon_p = [1/(1 - \epsilon_{\text{ск}})(1 - \epsilon_{\text{ск}}K) - 1]100\%, \quad (1)$$

где ϵ_p – самопроизвольное удлинение образца ПЭТФ, %; $\epsilon_{\text{ск}}$ – степень сжатия пленки по ширине или по толщине (экспериментальная), отн. ед.; K – коэффициент асимметрии сжатия пленки по ширине и толщине (ширина / толщина – 1.2 - 1.5).

Доля монолитных промежутков между крейзами определяется следующим образом. Известно [11], что доля пор в крейзах составляет $V_{\text{пор}} = 1 - 1/L$, где L – естественная степень вытяжки полимера, которая составляет 3.9 [12]. Объемная доля полимера в крейзе 1 – $V_{\text{пор}}$ равна 0.256. Если принять объем образца за единицу, то для вытяжки образцов на 50% без изменения поперечного сечения (рис. 3) справедливо уравнение

$$V_{\text{ппд}} + V_{\text{ппд}} + V_{\text{пор}} = 1.5, \quad (2)$$

где $V_{\text{ппд}}$ и $V_{\text{ппд}}$ – соответственно объем полимера монолитного и фибрилизованного в крейзах ($V_{\text{ппд}} + V_{\text{ппд}} = 1$).

Доля монолитного полимера, составляющего промежутки между крейзами, при деформации образца 50% равна 0.828. Разделив экспериментально измеренное удлинение образцов ПЭТФ после вытяжки и термообработки на 0.828, получаем истинное значение самопроизвольного удлинения, обусловленное (по гипотезе) сжатием монолитных промежутков между крейзами. Экспериментальные значения и гипотетическая зависимость по формуле (1) показаны на рис. 4. Видно, что при сохранении формы зависимости экспериментальная кривая лежит выше теоретической (экспериментальные значения на 10 - 20% выше теоретических). Это однозначно указывает на то, что самопроизвольное удлинение при термообработке обусловлено не только сжатием монолитных промежутков между крейзами, но и увеличением их ширины.

Расширение крейзов, отнесенное к длине монолитной части полимерных образцов ($0.828L_0$), равно разности ординат экспериментальных точек и точек на теоретической кривой (рис. 4). При среднем самопроизвольном удлинении 45% эта разность составляет 10 - 12%. Истинное значение увеличения суммарной ширины крейзов в образцах ПЭТФ может быть определено следующим образом. Абсолютное значение суммарной ширины крейзов на единице длины образца, деформированного на 50%, равно $0.5 + (1 - 0.828) = 0.672$ м. Относительное "уширение" каждого крейза и всего ансамбля крейзов в образце составляет $(0.12 \times 0.828/0.672) \times 100\% = 14.8\%$.

Аддитивный вклад увеличения ширины крейзов в общий эффект самопроизвольного удлинения в данном случае незначителен ($12 \times 0.828/1.5 = 6.6\%$) и обусловлен, по-видимому, изменением формы конусообразных оснований микрошееек и увеличением степени ориентации макромолекул вдоль направления вытяжки, благоприятствующих кристаллизации.

В реальных условиях кристаллизация ПЭТФ, содержащего крейзы, оба механизма самопроизвольного удлинения пленок и волокон (удлинение за счет сжатия монолитных промежутков между крейзами и удлинение за счет увеличения ширины крейзов) действуют одновременно. В специально подобранных условиях один из механизмов является доминирующим. Так, водная термообработка пленок ПЭТФ при 80 - 100°C, деформированных в 8%-ном водном растворе *n*-бутанола на 50%, подробно рассмотренная выше, приводит к самопроизвольному удлинению преимущественно за счет сжатия монолитных промежутков между крейзами. Причем чем больше степень вытяжки пленок в физически активной среде и больше их исходная толщина, тем больше вклад механизма сжатия.

Иной механизм самопроизвольного удлинения доминирует при набухании ПЭТФ, содержащего крейзы, в растворителях. Так как мгновенное размягчение стеклообразного полимера вследствие пластификации по всему сечению невозможно, ширина и толщина образцов при набухании и после него не уменьшаются, удлинение образцов полимера происходит за счет увеличения ширины крейзов и трех- или двухмерного (исключая ширину) набухания монолитных промежутков между ними. Последний процесс хорошо известен, характеризуется ярко выраженной асимметрией и имеет кинетические особенности, проявляющиеся в эффекте самопроизвольного удлинения.

Установлено, что набухание в 1,4-диоксане ПЭТФ, содержащего крейзы, в течение 10 мин приводит к увеличению длины и толщины образцов приблизительно на одинаковую величину

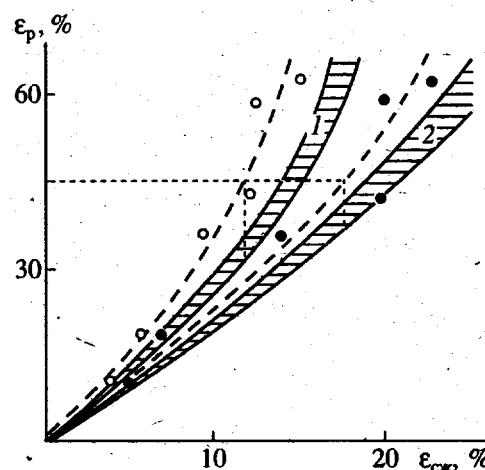


Рис. 4. Связь приведенной величины самопроизвольного удлинения с деформацией сжатия пленки ПЭТФ по толщине (1) и ширине (2). Деформация в 8%-ном водном растворе *n*-бутанола - 50%, термообработка в воде при 100°C в течение 5 мин. 1, 2 - гипотетические зависимости самопроизвольного удлинения от деформации сжатия по толщине (1), ширине (2) с коэффициентом вариации асимметрии сжатия 1.35 ± 0.15 , точки - экспериментальные результаты.

$\Delta\delta/\delta_0, \Delta h/h_0, \Delta\epsilon, \%$

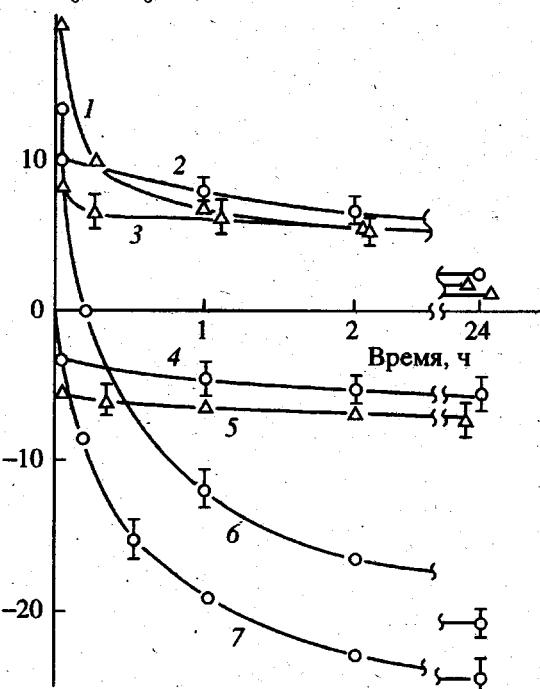


Рис. 5. Изменение линейных размеров пленок ПЭТФ в свободном состоянии: 1-6 - длина (1, 6), толщина (2, 3) и ширина (4, 5) образцов ПЭТФ, деформированных в *n*-бутаноле на 50% и выдержаных в 1,4-диоксане 10 мин при 100 (1, 3, 5) и 20°C (2, 4, 6). 7 - усадка пленок ПЭТФ при нормальных условиях после деформации в *n*-бутаноле без выдержки в 1,4-диоксане.

(13 и 10% соответственно), при этом ширина образцов несколько (3 - 4%) сокращается (рис. 5).

Если температура полимера не увеличивается, а контакт с агентом набухания (1,4-диоксан) прекращен, то самопроизвольное удлинение образцов пленки ПЭТФ в течение 10 - 15 мин сменяется усадкой, нарастающей симбатно усадке ПЭТФ в свободном состоянии после вытяжки в *n*-бутаноле (рис. 5). Сокращение длины образцов пленки в отсутствие кристаллизации обусловлено коагуляцией фибрилл, уменьшением ширины крейзов. Относительная разность линейных размеров (в том числе и длины) образцов, набухавших в 1,4-диоксане, 10 мин, и образцов, не контактирующих с 1,4-диоксаном, точно соответствует разности толщин набухших и ненабухших в 1,4-диоксане пленок на разных этапах сушки в свободном состоянии.

В том случае, когда температура ПЭТФ, содержащего крейзы, после погружения в 1,4-диоксан становится выше 80°C, то удлинение образцов достигает максимальных величин [4] вследствие одновременного действия обоих механизмов удлинения и аддитивного сложения двух составляющих процесса.

Авторы благодарят А.Л. Волынского за обсуждение результатов работы и ценные замечания по тексту статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
2. Кондратов А.П., Манин В.Н., Громов А.Н., Клендо Е.М. А. с. 980417 СССР // Б. И. 1982. № 15. С. 50.
3. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1697.
4. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 293.
5. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 201.
6. Волынский А.Л., Белов Ю.С., Аржаков О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 813.
7. Патрикоеев Г.А. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. № 2. С. 402.
8. Патрикоеев Г.А. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. № 2. С. 405.
9. Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Аржакова О.Б., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
10. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Козлова П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 185.
11. Кондратов А.П., Громов А.Н., Манин В.Н. Капсулирование в полимерных пленках. М.: Химия, 1990.

Two Mechanisms and Two Components of Spontaneous Elongation for Poly(ethylene Terephthalate) Containing Crazes

A. P. Kondratov, V. F. Sadykov, A. N. Gromov, and E. M. Klendo

Military Academy of Chemical Protection, Brigadirskii per. 13, Moscow, 107005 Russia

Abstract – Spontaneous elongation in solvent-crazed PET induced by heating and swelling in liquid environments was studied. The difference between the mechanisms of spontaneous elongation of solvent-crazed PET films associated with thermal treatment and plasticization was revealed. Stereometric and viscoelastic models for spontaneous elongation in solvent-crazed polymers were advanced. Quantitative correlation between lateral and longitudinal transfer in polymer films induced by internal stresses was established.