

УДК 541.64:539(2+3)

**О СТРУКТУРЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В КРЕЙЗАХ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ДЕФОРМИРОВАННОГО В АДсорбЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ****Волынский А. Л., Шелехин А. Б., Бекман И. Н., Бакеев Н. Ф.**

**Изучена структура и проницаемость пленок стеклообразного ПЭТФ, деформированных в адсорбционно-активных средах. Проницаемость таких пленок экстремальным образом зависит от степени растяжения полимера. Полагают, что возрастание проницаемости связано с возникновением пористости в полимере, причем пленки, высушенные в изометрических условиях, содержат замкнутые микропоры, изолированные от окружающего пространства плотным поверхностным слоем, состоящим из фибриллярных агрегатов макромолекул.**

Деформация стеклообразных и кристаллических полимеров в адсорбционно-активных жидких средах (ААС) приводит к возникновению и росту особых образований — крейзов, обладающих специфической пористой структурой [1]. Изучению структурных особенностей крейзов посвящено большое число исследований и, хотя многие детали остаются невыясненными, в настоящее время созданы основополагающие представления об их морфологии. Обычно такого рода структуру представляют как клиновидную полость в блочном полимере, противоположные стенки которой соединены тончайшими (50—500 А) фибриллами ориентированного полимера. Такая морфология придает полимерам целый ряд особых свойств, что имеет не только научное, но и прикладное значение.

В данной работе использовано сопоставление двух методов исследования — сканирующей электронной микроскопии и газопроницаемости для получения новых данных о структуре крейзов в стеклообразном ПЭТФ, деформированном в ААС — *n*-пропанол.

Использовали промышленные пленки неориентированного аморфного ПЭТФ толщиной 50 мкм. Полоски полимера шириной 7-10 см растягивали до необходимой степени удлинения в *n*-пропанол и высушивали на воздухе при комнатной температуре в изометрических условиях. Проницаемость газов через получаемые образцы исследовали с помощью установки ПГД-02. Рабочая поверхность образцов составляет ~28 см<sup>2</sup>. Анализ концентрации газов, проходящих через пленку, осуществляли хроматографом. Точность термостатирования ячейки ±1°. Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Хитачи», модель S-500. Образцы для электронно-микроскопического исследования получали методом сколов при температуре жидкого азота. Скол осуществляли параллельно оси растяжения.

Холодная вытяжка стеклообразного полимера в ААС приводит к возникновению и развитию специфической пористой структуры - структуры крейзов [1]. Такая пористость может пронизывать все поперечное сечение образца, что позволило использовать для ее исследования проницаемость жидкости под давлением. В этих работах удалось охарактеризовать диаметр возникающих пор, их число, а также эволюцию параметров пористой структуры при различных внешних воздействиях [2, 3].

Таблица 1

**Коэффициенты селективности проницаемости газов через ПЭТФ-пленку, деформированную в *n*-пропаноле на 50%**

Газ	$P, \text{ см}^3 \cdot \text{см} / \text{см} \cdot \text{о} \cdot \text{см} \text{ рт.ст.}$			
	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	Ar
He	1,5(1,7)	6,8(11,0)	41,0(56)	117(114)
$\text{H}_2$	1	4,5(6,3)	32,0(32)	78(66)
$\text{CO}_2$	—	1	6,1(5,1)	17(10)
$\text{O}_2$	—	—	1	2,9(2,0)

Примечание В скобках приведены значения коэффициентов селективности газов, рассчитанные из литературных данных по проницаемости газов через монолитную пленку ПЭТФ [7].

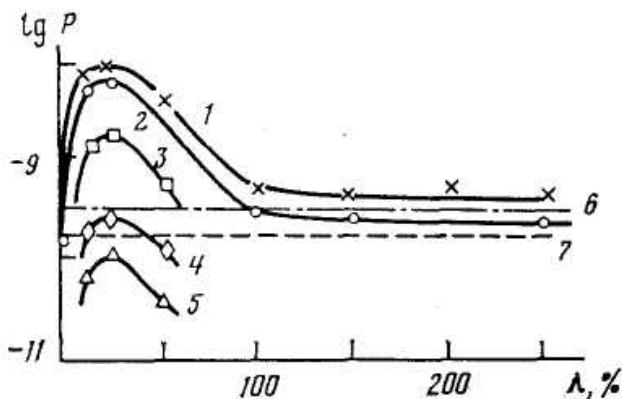


Рис. 1

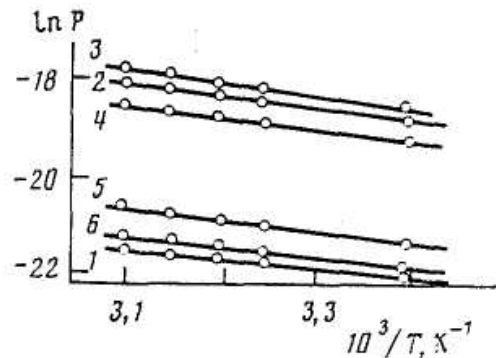


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициентов проницаемости  $P$  от степени растяжения ПЭТФ в ААС для He (1),  $\text{H}_2$  (2),  $\text{O}_2$  (3),  $\text{CO}_2$  (4) и Ar (5). Штриховыми линиями обозначены проницаемости He (6) и  $\text{H}_2$  (7) через пленки недеформированного ПЭТФ

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов проницаемости ПЭТФ, деформированного в *n*-пропаноле при  $\lambda=0$  (1), 10 (2), 25 (3), 50 (4), 200 (5) и 250% (6)

Было показано, что возникающая в процессе деформации полимера в ААС структура является по существу высокодисперсной коллоидной системой. Как и любая коллоидная система, такой материал термодинамически неустойчив и способен изменять свою структуру таким образом, чтобы максимально уменьшить свободную межфазную поверхность. Удаление ААС, являющейся стабилизатором высокодисперсной структуры крейзов, делает материал крейза неустойчивым и приводит к его коагуляции [4]. В том случае, когда высушивание образца проводят в изометрических условиях, возникает высокопористая достаточно стабильная структура, особенностью которой является образование на поверхности сплошной пленки, изолирующей внутренние поры от окружающего пространства [5]. Однако образующаяся пленка не является монолитной и «помнит», что она образовалась при коагуляции фибриллярных агрегатов макромолекул. В отличие от монолитного полимера такая пленка способна диспергироваться под действием ПАВ [5, 6] или при приложении механического напряжения [3]. Тем не менее, вопрос о том, содержит ли такой поверхностный слой крейзов сквозные отверстия, остается открытым.

Для ответа на этот вопрос были проведены исследования проницаемости ряда газов через пленки ПЭТФ, растянутые до различных степеней в ААС и высушенные с фиксированными размерами. Результаты этого исследования представлены на рис. 1. Хорошо видно, что

проницаемость газов через пленки носит экстремальный характер в зависимости от степени растяжения  $\lambda$  полимера в ААС. В области малых  $\lambda$  (до 25%) проницаемость всех газов возрастает в  $\sim 40$  раз, а затем плавно снижается, практически достигая значений, характерных для блочного недеформированного ПЭТФ с  $\sim 150\%$  удлинения.

Важно отметить, что проницаемость  $P$  всех газов сходным образом зависит от  $\lambda$ , и в то же время значения  $P$  заметно различаются по абсолютной величине. Другими словами, хотя абсолютные значения  $P$  характерным образом изменяются в зависимости от  $\lambda$  (рис. 1), различие проницаемости отдельных газов остается постоянным.

На основании значений  $P$  индивидуальных газов были рассчитаны селективности. Типичные результаты такого расчета для ПЭТФ, деформированного в ААС на 50%, представлены в табл. 1. Полученные данные были сопоставлены с литературными данными для селективности проницаемости тех же газов через блочный непористый ПЭТФ [7] (табл. 1). Сопоставление данных, приведенных в табл. 1, позволяет сделать вывод о достаточно хорошем их соответствии, а незначительные различия могут быть объяснены различиями в точности измерений и видов конкретных образцов ПЭТФ в обоих случаях. Следовательно, холодная вытяжка ПЭТФ в ААС позволяет увеличить проницаемость материала, сохранив селективность на уровне исходной непористой пленки.

Несомненное сходство проницаемости газов через монолитные образцы и пленки, полученные при их растяжении в ААС, подтверждается и при изучении температурных зависимостей  $P$ . Эти данные, полученные в интервале 22—50°, представлены на рис. 2.

Соответствующие экспериментально определенные значения  $P$  в зависимости от  $T$  и  $\lambda$  для образцов ПЭТФ, вытянутых в ААС, представлены в табл. 2. Как видно, температурные зависимости проницаемости не как через исходную монолитную пленку ПЭТФ, так и через пористые образцы, полученные при деформации в ААС, подчиняются уравнению Аррениуса, что позволяет рассчитать энергию активации  $E$  процесса массопереноса. Из рис. 2 и табл. 2 следует, что значение  $E$  для всех исследованных образцов, включая исходную недеформированную пленку ПЭТФ, составляет  $10,6 \pm 3$  кДж/моль, что удовлетворительно соответствует известным литературным данным 12 кДж/моль [7], полученным для монолитного ПЭТФ. Постоянство значений  $E$  для всех исследованных образцов позволяет предположить идентичность механизмов переноса во всех рассмотренных случаях, включая и непористую пленку исходного ПЭТФ.

О механизме переноса газов через полимеры можно судить и по зависимости селективности проницаемости от соотношения ММ разделяемых газов. Так, в работах [8, 9] сделан вывод о том, что поток газа через пористые мембраны на основе ПЭ и ПТФЭ подчиняется закону Кнудсена на том основании, что  $P$  зависит от среднего давления, его температурная зависимость пропорциональна  $1/\sqrt{T}$ , а фактор селективности пропорционален отношению  $\sqrt{M_1/M_2}$ , где  $M_1$  и  $M_2$  — ММ диффундирующих газов. Например, коэффициент селективности для пары газов He:Ag равен  $\sqrt{40/4} \cong 3,1$ . Как видно из представленных данных, характер массопереноса в рассматриваемом случае имеет принципиально иной характер. Так, температурная зависимость  $P$  подчиняется закону Аррениуса, а фактор селективности He:Ag  $\sim 110$ . Все отмеченные выше особенности массопереноса через ПЭТФ пленки свидетельствуют о диффузионном механизме проницаемости газов, а следовательно, и об отсутствии сквозной пористости в исследованных материалах.

Таким образом, рассмотренные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что коагуляция высокодисперсного материала в крейзах стеклообразных полимеров при удалении из их объема ААГ происходит таким образом, что возникает система внутренних замкнутых микропор, изолированных от окружающего пространства достаточно плотным поверхностным слоем толщиной 0,5—1,5 мкм. Фибриллярные агрегаты макромолекул в этом слое упакованы столь плотно, что на поверхности образуется совершенная и практически монолитная пленка, не содержащая сквозных отверстий и обеспечивающая диффузионный механизм переноса газов.

**Температурная зависимость коэффициентов проницаемости  $\Pi$  энергии активации для образцов ПЭТФ, деформированных в ААС**

Т°	Р (см <sup>3</sup> ·см/см·с·см рт. ст.) при $\epsilon$ , %					
	0	10	25	50	150	250
22,4	1,6	53	61	30	4,8	3,2
35,5	3,8	112	120	67	6,4	4,4
40,3	4,3	124	138	73	6,5	4,7
45,5	4,9	142	162	84	8,5	5,5
50,0	5,3	158	179	93	8,4	6,0
	<i>E</i> , кДж/моль					
	97	10,8	12	11	8,3	9,7

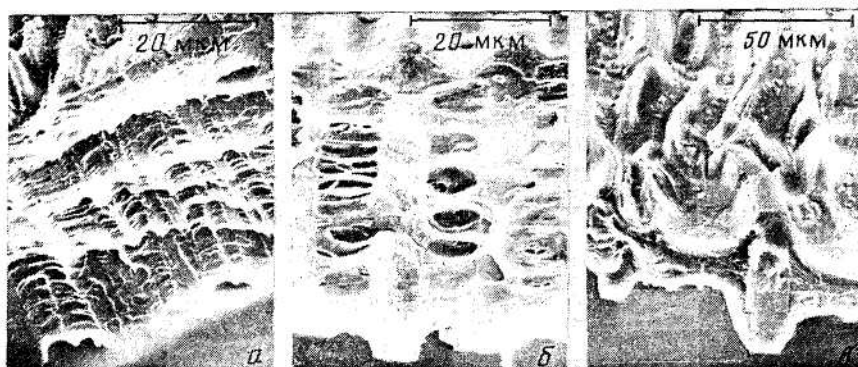


Рис. 3. Сканирующие электронно-микроскопические фотографии образцов ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле на 25 (а), 75 (б) и 100% (в)

Результаты электронно-микроскопического исследования образцов ПЭТФ, деформированных до различных  $\lambda$ , позволяют понять характер зависимости  $P$  от  $\lambda$  при вытяжке полимера в ААС. На рис. 3 представлены электронно-микроскопические фотографии образцов ПЭТФ, деформированных в *n*-пропаноле на 25, 75 и 100%. Хорошо видно, что образцы ПЭТФ, деформированные до невысоких  $\lambda$ , содержат большое количество внутренних микропор, изолированных от окружающего пространства сплошным поверхностным слоем, структура которого обсуждалась выше. Увеличение  $P$  при  $\lambda$  до 25% объясняется тем, что в этом интервале удлинений происходит увеличение количества возникающих и растущих крейзов [10].

Дальнейшая деформация приводит к уширению проросших крейзов, что сопровождается одновременным коллапсом высокодисперсной структуры. Протекание двух противоположно направленных процессов приводит к экстремальной зависимости ряда параметров пористой структуры от величины деформации. Экстремальным образом зависят от  $\lambda$  такие параметры, как величина адсорбции низкомолекулярных веществ из растворов [11], из газовой фазы [1], количественно включенной в структуру крейзов активной жидкости [12], величина уровня запасенных при высушивании образца напряжений [6] и др. Механизм этих структурных перестроек полимера, происходящих в процессе его деформации в ААС, был подробно рассмотрен в работе [13]. Естественно, что и газопроницаемость материала, прямо связанная с его пористостью, изменяется в зависимости от  $\lambda$  экстремальным образом. Падение проницаемости, наблюдающееся при больших  $\lambda$  (рис. 3, в), связано с тем, что в этом диапазоне  $\lambda$  процесс коагуляции происходит таким образом, что в образце практически не остается замкнутых микропор. Естественно, что при этом проницаемость падает и приближается к

соответствующему значению для блочного ПЭТФ.

Таким образом, при деформации ПЭТФ в ААС образуется такая высокодисперсная структура, которая при последующей коагуляции создает систему замкнутых микропор, отделенных от окружающего пространства тонким монолитным слоем полимера, не содержащим сквозных отверстий. Зависимость  $P(\lambda)$  объясняется изменением его пористости.

Авторы выражают искреннюю признательность В. В. Теплякову за помощь в проведении экспериментов по проницаемости газов через ПЭТФ-пленки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984.
2. *Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2169.
3. *Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2230.
4. *Волынский А. Л., Бакеев Я. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
5. *Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1216.
6. *Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 371
7. *Brandrup I., Immergut E. H.* // Polymer Handbook. 2d ed. N. Y., 1975. P. 229.
8. *Williams J. Z., Olf H. G., Peterlin A.* Pat. 3839516 USA. 1974.
9. *Maruyama N., Kato T., Funabashi S.*, Pat. 3813461. USA. 1974.
10. *Алексеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 218.
11. *Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2727.
12. *Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 314.
13. *Волынский А. Л., Алексеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.

#### ON THE STRUCTURE OF THE SURFACE LAYER IN CRAZES OF GLASSY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE STRAINED IN ADSORPTION-ACTIVE MEDIUM

**Volynskii A. L., Shelekhin A. B., Beckman I. N., Bakeev N. F.**

#### Summary

Structure and permeability of glassy PETP films strained in adsorption-active media have been studied. Permeability of such films depends on the degree of stretching by an extremely way. An increase of permeability is assumed to be related with arising of porosity in a polymer. The films dried in isometric conditions contain the closed micropores isolated from surrounding with dense surface layer consisting of fibrillar aggregates of macromolecules.