

ОСОБЕННОСТИ МАССОПЕРЕНОСА ЖИДКОГО КОМПОНЕНТА
В ПРОЦЕССЕ КРЕЙЗИНГА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
В РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА© 2012 г. Член-корреспондент РАН А. Л. Волынский, Е. Г. Рухля,
Л. М. Ярышева, академик Н. Ф. Бакеев

Поступило 14.06.2012 г.

Крейзинг полимеров в жидких адсорбционно-активных средах (ААС) – это пластическая деформация особого вида, которая сопровождается развитием в полимере нанометровой пористости [1]. Эту особенность крейзинга многократно использовали для создания нанокомпозитов с полимерной матрицей новых типов, в том числе и полимер-полимерных нанокомпозитов [2]. В частности, оказалось, что крейзинг полимера (№ 1) в растворах, содержащих макромолекулы иной химической природы (№ 2), сопровождается их эффективным проникновением в нанопористую структуру развивающихся крейзов. Более того, количество полимера № 2, вводимого в полимер № 1, может существенно превысить его содержание, вычисленное из предположения о заполнении пор раствором с концентрацией, равной концентрации окружающего раствора, в котором проводят деформацию полимера № 1 [3]. Указанный эффект был продемонстрирован путем растяжения полимера № 1 (полиэтилентерефталата, ПЭТФ) в растворе полимера № 2 (полиэтиленоксида, ПЭО) до одной фиксированной степени удлинения (100%).

В то же время хорошо известно, что нанопористая структура полимера, деформируемого в ААС, эволюционирует сложным образом в процессе крейзинга (рис. 1). На первых этапах растяжения происходит рост крейзов, обладающих фибриллярно-пористой структурой, что сопровождается общим увеличением пористости и удельной поверхности полимера (рис. 1а). В процессе такой деформации исходный блочный полимер непрерывно преобразуется в высокодисперсное “вещество” крейзов. Очевидно, этот процесс не может продолжаться слишком долго, и система находит способ сбросить избыточную площадь поверхности. Когда значительная часть полимера переходит в ориентированное фибриллизованное состояние, начинается коллапс пористой структуры

(рис. 1б). И наконец, когда значительная часть исходного полимера преобразуется в материал крейзов, происходит боковая контракция полимера (рис. 1в). Такого рода контракция полимера сопровождается уменьшением его пористости, среднего размера пор и удельной поверхности. Поскольку в процессе крейзинга возникающая пористая структура заполняется окружающей жидкостью, уменьшение пористости полимера сопровождается выделением части жидкости, захваченной в объем полимера на ранних этапах растяжения, в окружающее пространство (синерезис).

Другими словами, в процессе крейзинга массоперенос жидкого компонента изменяет направление своего движения на противоположное (его поступление в объем полимера на первых этапах растяжения сменяется миграцией из объема пор на стадии коллапса пористой структуры). Естественно, что указанные структурные перестройки обуславливают экстремальный характер пористости (W) крейзуемого полимера в зависимости от величины его деформации (степени вытяжки, ϵ) в ААС (рис. 2).

В настоящей работе сделана первая попытка исследовать особенности массопереноса ПЭО, растворенного в ААС, в процессе крейзинга ПЭТФ в его растворах.

Полученные зависимости содержания полимера № 2 (ПЭО) в крейзованной нанопористой матрице ПЭТФ представлены на рис. 3. Из рисунка следует, что количество ПЭО, включенного в фибриллярно-пористую структуру крейзованного полимера, зависит от степени вытяжки ПЭТФ в растворах ПЭО и от их молекулярной массы. Оказалось, что количество относительно низкомолекулярного ПЭО (М.м. 4000) растет с увеличением степени вытяжки ПЭТФ в растворе ПЭО во всем исследованном интервале значений степени растяжения. Это может показаться странным, поскольку пористость ПЭТФ, деформируемого в растворе ПЭО с молекулярной массой 4000, проходит через максимум примерно при удлинении 250% (рис. 2, кривая 1).

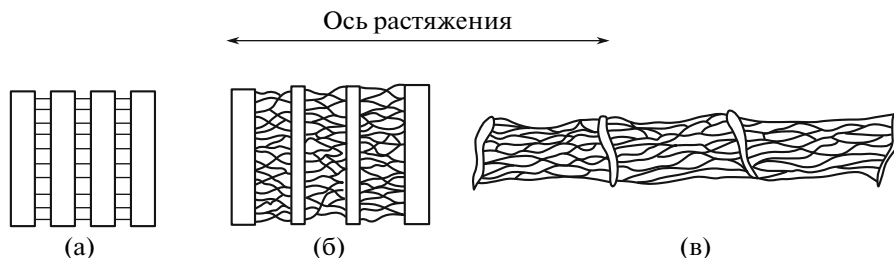


Рис. 1. Схема структурных перестроек, сопровождающих крейзинг полимера в ААС (см. пояснения в тексте).

Другими словами, в то время как общий объем крейзующей жидкости, содержащей ПЭО, в интервале удлинений $\sim 200\text{--}300\%$ снижается в результате коллапса фибриллярно-пористой структуры крейзов, количество ПЭО, вводимого в ПЭТФ, растет (ср. рис. 2 и 3). Обнаруженный парадокс можно объяснить, вернувшись к рассмотрению схемы структурных перестроек, сопровождающих крейзинг полимера, представленной на рис. 1. Хорошо видно, что к началу коллапса пористой структуры крейзов (рис. 1б) в полимере имеется достаточно большое количество блоков исходного недеформированного полимера, локализованных между крейзами.

Как было отмечено выше, коллапс пористой структуры крейзов сопровождается выделением части ААС в окружающее пространство. Однако на этой стадии крейзинга (рис. 1б) имеется достаточное количество блоков недеформированного полимера, находящихся в контакте с ААС и в условиях действия механической нагрузки. Как следствие крейзинг этих фрагментов продолжает-

ся, в результате чего в полимер поступают дополнительные порции раствора ПЭО, поскольку в образце имеется большое количество недеформированных участков полимера. Поэтому общее количество массы жидкости в полимере (рис. 2) определяется двумя противоположно направленными процессами: выделением жидкости из коллапсирующих крейзов и ее поступлением в полимер из-за крейзинга неориентированной части, оставшейся незатронутой крейзами.

Увеличение количества ПЭО в пористой структуре ПЭТФ объясняется тем, что выделение жидкости в окружающее пространство происходит путем фильтрования через фибриллярно-пористую структуру крейзов. В результате этого имеет место “фильтрация раствора” некоего вида, за счет чего в окружающее пространство выделяется чистый растворитель, а макромолекулы ПЭО “запечатываются” в структуре крейзов ПЭТФ. Это явление было отмечено ранее при изучении миграции красителей в процессе деформации полимеров в их растворах [4].

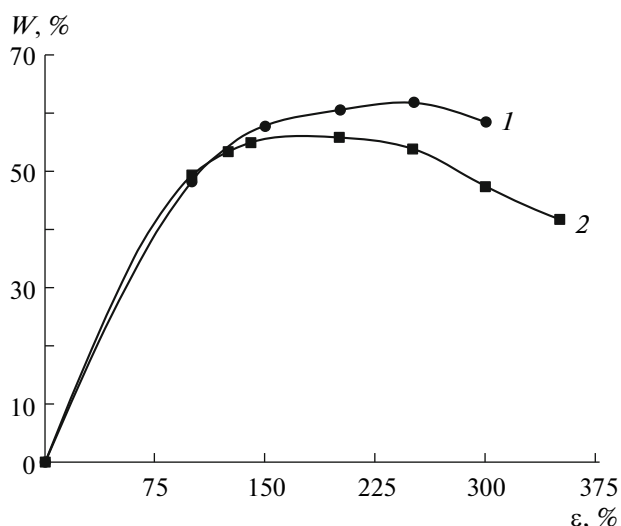


Рис. 2. Зависимость пористости (W) от степени вытяжки ПЭТФ (ε) в растворе ПЭО с молекулярной массой 4000 (1) и 40000 (2).

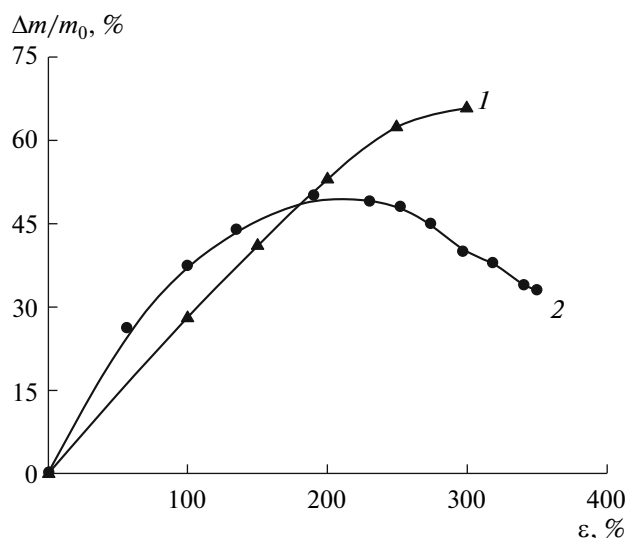


Рис. 3. Зависимость количества ПЭО, включаемого в структуру ПЭТФ при его крейзинге в растворах ПЭО с молекулярной массой 4000 (1) и 40000 (2) от степени вытяжки.

Из рис. 2 также следует, что количество ПЭО более высокой молекулярной массы (40000) уменьшается в ПЭТФ при высоких значениях деформации. Это означает, что относительно высокомолекулярный ПЭО, проникший в пористую структуру полимера на ранних стадиях деформации (в процессе зарождения и роста крейзов), мигрирует из структуры крейзованного полимера в процессе ее коллапса. Можно предположить, что это явление связано со структурой раствора ПЭО. В случае ПЭО молекулярной массы 40000 в 20%-м растворе превышена концентрация образования непрерывной сетки зацеплений (c_c). Когда направление массопереноса при высоких деформациях полимера изменяется на противоположное, именно благодаря сетке зацеплений осуществляется транспорт раствора ПЭО в окружающее пространство. В то же время ПЭО молекулярной массы 4000, не имеющий непрерывной сетки зацеплений (концентрация 20% ПЭО такой молекулярной массы лежит ниже c_c), адсорбируется на высокоразвитой поверхности крейзов, а в окружающее пространство “отфильтровывается” главным образом чистый растворитель (синерезис).

Таким образом, массоперенос жидкого компонента в пористой структуре крейзов имеет сложный характер благодаря структурной эволюции крейзов. Как показано в настоящей работе, при этом происходят процессы массопереноса растворенного в ААС второго полимерного компонента (ПЭО).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 12–03–00338а и 12–03–31174мол_а), Минобрнауки РФ (госконтракт № 14.740.11.0909), а также Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ-324.2012.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam; N.Y.: Elsevier, 1996. 410 p.
2. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекул. соединения. С. 2011. Т. 53. № 7. С. 1203–1216.
3. *Rukhlya E.G., Litmanovich E.A., Dolinny A.I., et al.* // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 5262–5267.
4. *Волынский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекул. соединения. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1059–1073.