

Поэтому возникает вопрос: не характерна ли первая формула для одного класса материалов, а другая — для другого класса материалов [4].

На этот вопрос нами получен отрицательный ответ. Так, время до образования шейки при растяжении полипропилена и полиэтилена низкого давления описывается (рисунок) при больших напряжениях формулой (2), а при малых — формулой (1).

Аналогичное явление наблюдалось [6] и для аутогезионных соединений, изготовленных из одного полимера (кристаллического, аморфного) и разрушаемых в одном и том же физическом состоянии. Переход от формулы (1) к формуле (2) происходил при изменении вида напряженного состояния вследствие изменения геометрии шва (Т-образный, нахлесточный) или консистенции материала (монолитный, пористый).

Таким образом, оба вида закономерностей (формулы (1) и (2)) могут быть реализованы для одного и того же материала в одном и том же физическом состоянии в зависимости от условий нагружения [7]. Следовательно, формула (2) не специфична для высокоэластического состояния, и входящие в нее эмпирические константы не могут рассматриваться как физические характеристики полимера в этом состоянии.

Выводы

На примере полипропилена и полиэтилена высокой плотности показано, что время до образования шейки (долговечности) может быть описано для одного и того же материала в одном и том же состоянии двумя формулами: в области малых напряжений — формулой (1), в области больших — формулой (2).

Поступила в редакцию
12 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 49.
2. С. Б. Ратнер, Ю. И. Брохин, Докл. АН СССР, 188, 807, 1969.
3. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, № 3, 46, 1968.
4. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, изд-во «Химия», 1964.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., A9, 288, 1967.
6. Н. И. Гопац, М. Г. Додин, С. Б. Ратнер, Ю. И. Брохин, Сб. Стабильность полимерных материалов и изделий из них, МДНТП, 1971, стр. 89.
7. С. Б. Ратнер. Механика полимеров, 1972, 366.

УДК 541.64 : 621.3.011.5

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

С. С. Васильев, Т. А. Гвардеева, А. П. Жихарев

Существует ряд методов для исследования набухания высокомолекулярных соединений [1—7]. Диэлектрический метод в применении к изучению набухания резин впервые встречается в [8]. В данной работе описывается непрерывный метод фиксации диэлектрических параметров полимерных пленок в процессе набухания последних.

В качестве полимера была использована пленка ПВХ, полученная из раствора порошка в тетрагидрофуране методом отлива на стеклянной подложке и сушки до постоянного веса в вакуум-шкафу при 30°. Растворителями служили бензол, стирол, толуол и др. Измерения диэлектрической проницаемости пленки $\epsilon_{\text{пп}}'$ и тангенса угла потерь $\text{tg } \delta_{\text{пп}}$ проводили в диапазоне частот 1–10 кГц на мосте «Tesla», в диапазоне частот 50 кГц – 14 МГц – на куметре «Tesla» с помощью специально сконструированной измерительной ячейки (рис. 1).

Измерительная ячейка представляла собой две металлические пластины 3, выполняющие роль электродов конденсатора, которые были жестко закреплены в крышке фторопластового корпуса 1 на расстоянии $d = 0,24 \text{ мм}$ друг от друга. Между электродами, имеющими прямоугольную форму размером $2 \times 3 \text{ см}$, свободно помещался образец 2 в виде пленки того же размера и толщиной $d_{\text{пп}} = 0,1 \text{ мм}$. Жесткое крепление электродов обеспечивало строгую их параллельность и постоянство зазора между ними.

Весь фторопластовый корпус 1 помещали в металлическую коробку с двойными стенками 8, 9, выполненную из меди и предназначенную для экранирования внутренних электродов.

Внутри металлической коробки имелся змеевик 6, погруженный в воду и соединенный с ультратермостатом, который служил для изменения и поддержания определенной температуры образца.

Одновременно с измерительной ячейкой внутри корпуса 8 помещали ампулу 7, содержащую растворитель. Ампула с жидкостью и образец до процесса их соприкосновения выдерживали при одинаковой постоянной температуре. Ампула была соединена с измерительной ячейкой шлангом, заканчивающимся полой иглой 5, введенной в межэлектродное пространство через отверстие, сделанное в крышке фторопластового корпуса 1.

С другой стороны к ампуле присоединяли шприц. Под действием давления в шприце жидкость из ампулы переходила в измерительную ячейку и заполняла межэлектродное пространство. Этот момент считали началом набухания.

В крышке фторопластового корпуса 1 имелось отверстие для выхода вытесненного жидкостью воздуха и отверстие для ввода термопары (на рисунке эти отверстия не показаны).

Вся описанная выше система обычным путем присоединялась к измерительным приборам, которые давали возможность фиксировать изменения емкости системы C и $\text{tg } \delta$ во времени, происходящие не только вследствие изменения толщины образца, но и за счет изменения межмолекулярного взаимодействия в процессе набухания.

Расчет погрешностей измерения производили по методике, описанной в [9], с предварительным измерением емкости и тангенса угла потерь воздушного конденсатора и конденсатора, наполненного растворителем с известной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{ж}}'$.

При расчете диэлектрических параметров набухающей пленки следует рассматривать измерительную ячейку с расстоянием d между электродами площадью S как сложный конденсатор с последовательным соединением слоя растворителя толщиной $d_{\text{ж}}$ и слоя пленки толщиной $d_{\text{пп}}$.

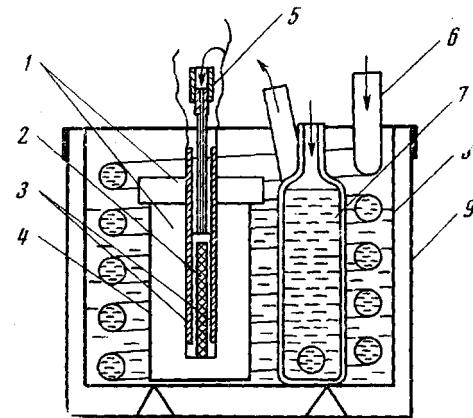


Рис. 1. Конструкция измерительной ячейки, пояснения см. текст

Тогда, имея измеренную емкость C всей ячейки, можно рассчитать диэлектрическую проницаемость пленки по формуле [10], [11], которую удобно представить в следующем виде:

$$\varepsilon_{\text{пл}}' = \frac{C \cdot \varepsilon_{\text{ж}}' \cdot x}{C' - C(1 - x)}, \quad (1)$$

где $x = d_{\text{пл}} / d$, а C' – емкость конденсатора, целиком заполненного растворителем с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{\text{ж}}'$, вычисляемой по формуле $C' = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{\text{ж}}' \cdot S / d$.

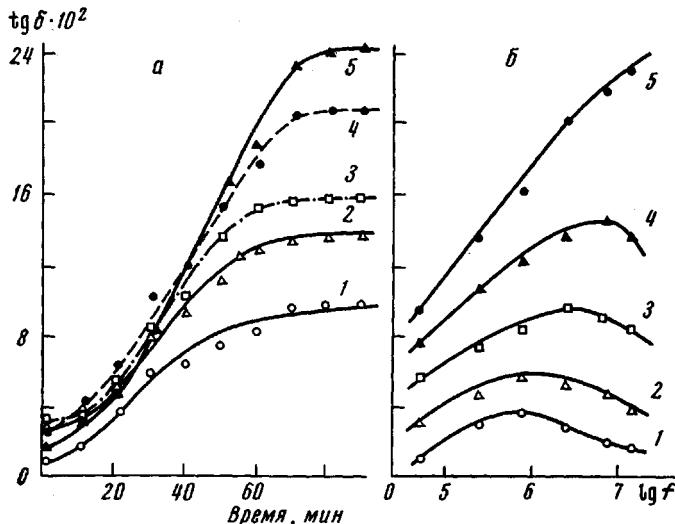


Рис. 2. Зависимость $\text{tg} \delta_{\text{пл}}$ пленки ПВХ в бензоле от времени набухания (а) и частоты (б) при 20° :

а: 1 – 50; 2 – 160; 3 – 500 кг/с; 4 – 1,6 и 5 – 14 Мг/с; б: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45 и 5 – 70 мин.

Расчет тангенса угла потерь исследуемой пленки производили на основании измеренного тангенса угла потерь всей системы по формуле сложного конденсатора с учетом того, что $\text{tg}^2 \delta_{\text{пл}} \ll 1$ и $\text{tg}^2 \delta_{\text{ж}} \ll 1$

$$\text{tg} \delta_{\text{пл}} = \text{tg} \delta \left(1 + \frac{\varepsilon_{\text{пл}}' \cdot d_{\text{ж}}}{\varepsilon_{\text{ж}}' \cdot d_{\text{пл}}} \right) \quad (2)$$

Формулы (1) и (2) учитывали изменение толщины образца в процессе набухания, которое производилось предварительно, для чего пленку помещали в горизонтальном положении на дно стеклянной кюветы с двойными стенками для термостатирования. На пленку опирался легкий стержень, вертикальное положение которого обеспечивалось прохождением его через отверстие в горизонтальной пластине, расположенной параллельно исследуемой пленке. При набухании стержень свободно мог перемещаться в вертикальном направлении. Это перемещение стержня наблюдали в микроскопе и фиксировали с помощью микровинта.

На рис. 2, а показана зависимость $\text{tg} \delta_{\text{пл}}$ от времени для пленки ПВХ, набухающей в бензоле, при различных частотах при 20° . Время, при котором величины $\varepsilon_{\text{пл}}'$ и $\text{tg} \delta_{\text{пл}}$ становятся постоянными, было равно времени достижения пленкой равновесного набухания (что соответствовало времени достижения пленкой постоянной толщины).

По данным рис. 2, а построены кривые рис. 2, б, на которых показано изменение $\text{tg} \delta_{\text{пл}}$ для той же пленки в зависимости от логарифма частоты $\lg f$ для различных моментов времени.

Из рисунка видно, что в процессе набухания происходит смещение максимума $\operatorname{tg} \delta_{\text{пл}}$ в сторону больших частот ω , что говорит об уменьшении времени релаксации τ ($\omega\tau = 1$) в процессе набухания.

Опытом установлено также, что уменьшение температуры, при которой происходит набухание, перемещает максимум $\operatorname{tg} \delta_{\text{пл}}$ в сторону меньших частот, что объясняется увеличением времени релаксации.

В процессе набухания $\epsilon'_{\text{пл}}$ увеличивается, превосходя значение ϵ' как ненабухшей пленки, так и растворителя. Например, при $T = 20^\circ$ и $f = 50 \text{ кг}$ получены следующие значения ϵ' для разной степени набухания η в бензоле ($\epsilon' = 2,28$), соответствующей временем t

$t, \text{ мин.}$	0	10	20	30	40	50	60
$\eta, \%$	0	12	22	30	35	39	40
ϵ'	2,2	3,4	3,9	4,3	4,9	5,3	5,5

Для различных растворителей изменяется скорость набухания, а следовательно, и скорость смещения максимума $\operatorname{tg} \delta_{\text{пл}}$ и его величины. По этим данным в дальнейшем можно рассчитать изменение τ , а также кажущуюся энергию активации, и, следовательно, можно проследить за изменением подвижности макромолекул полимеров в процессе их набухания.

Выводы

1. Предложен диэлектрический метод наблюдения кинетики набухания пленок в органических средах.

2. Установлено, что в процессе набухания происходит уменьшение времени релаксации, что свидетельствует об уменьшении кажущейся вязкости среды и о приобретении макромолекулами большей подвижности в процессе набухания.

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
14 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Ва се ни н, Высокомолек. соед., 6, 1700, 1964.
2. Б. Я. Тейтельбаум, А. Е. Таврип, Высокомолек. соед., А10, 1684, 1968.
3. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 549, 1961.
4. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхожина. Ж. техн. физики, 28, 97, 1958.
5. В. Н. Цветков, А. Е. Гриценко, Л. Е. Де-Милло, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., 6, 384, 1964.
6. A. Z a g c z i s k i, Polimery-tworzywa weilkoczasteczkowe, 13, 156, 1968.
7. Е. А. Чалых, Р. М. Ва се ни н, Научные труды МТИЛП, 1964, № 30, 192.
8. А. П. Александров, Я. Г. Джап, Ж. техн. физики, 8, 1515, 1938.
9. Т. А. Гвардеева, С. С. Васильев, Изв. Вузов, Технол. легк. пром-сти, 1969, № 5, 57.
10. А. В. Нетушил, Б. Я. Жуховичкий, В. Н. Кудин, Е. П. Парини, Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников, Госэнергоиздат, 1959.
11. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков (область слабых полей), ГИТЛ, 1949.