

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИСТИРОЛА

*Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов*

При изучении процесса формирования покрытий из растворов полимеров было обнаружено, что физико-механические свойства и теплофизические характеристики существенно зависят от природы растворителя, определяющего характер их надмолекулярной структуры [1].

В работе [2] изменение внутренних напряжений в зависимости от природы растворителя связывалось с наличием остаточного растворителя.

Цель данной работы — исследование влияния природы и концентрации растворителя на процесс сушки и изменение внутренних напряжений и теплофизических характеристик при формировании покрытий из растворов

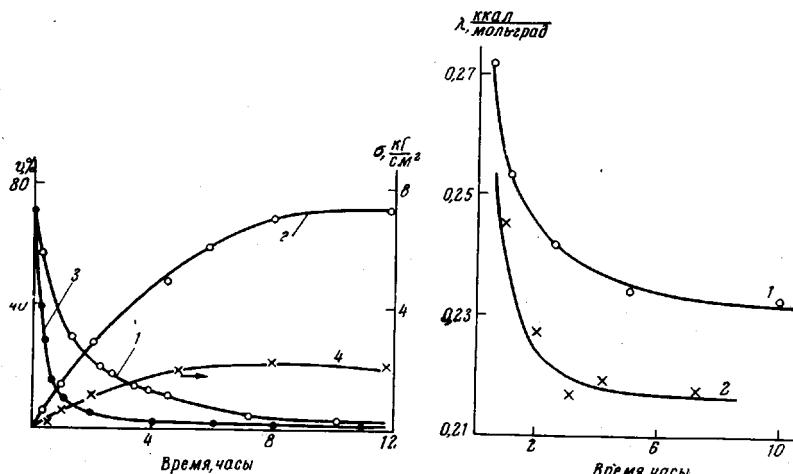


Рис. 1. Скорость удаления растворителя  $v$  (1, 3) и нарастания внутренних напряжений (2, 4) при формировании покрытий из 30%-ных растворов ПС в *o*-ксилоле (1, 2) и в  $\text{CCl}_4$  (3, 4)

Рис. 2. Кинетика изменения коэффициента теплопроводности  $\lambda$  ( $\frac{\text{ккал}}{\text{м}\cdot\text{час}\cdot\text{град}}$ ) при формировании покрытий из 30%-ных растворов ПС в *o*-ксилоле (1) и в  $\text{CCl}_4$  (2)

ров атактического полистирола (ПС) при 80°. Свойства покрытий сопоставляли с характером структурной организации, исследованной методом электронной микроскопии путем снятия углеродных реплик с применением кислородного травления [3]. Внутренние напряжения  $\sigma$  исследовали поляризационно-оптическим методом [4]. Теплофизические характеристики определяли импульсным методом [5].

На рис. 1 приведены данные о кинетике сушки и нарастании внутренних напряжений при формировании покрытий из растворов ПС, значительно отличающихся по качеству и скорости испарения [6].

Видно, что процесс сушки покрытий из растворов ПС в четыреххлористом углероде заканчивается раньше, чем из раствора в *o*-ксилоле. Из этих данных видно также, что скорость удаления растворителя независимо от его природы значительно превышает скорость нарастания внутренних напряжений. Так, при удалении из системы ~70–80% растворителя в покрытиях возникают сравнительно небольшие внутренние напряжения.

Достижение предельных значений внутренних напряжений наблюдается при наличии в пленках незначительного количества растворителя, не

превышающего 1–3%. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что при антибатном характере изменения внутренних напряжений и коэффициента теплопроводности  $\lambda$  в процессе формирования покрытий абсолютная величина их и характер изменения зависят от природы растворителя. В этом случае достижение постоянных значений  $\lambda$  и резкое уменьшение его происходит при наличии в системе сравнительно небольшого количества растворителя.

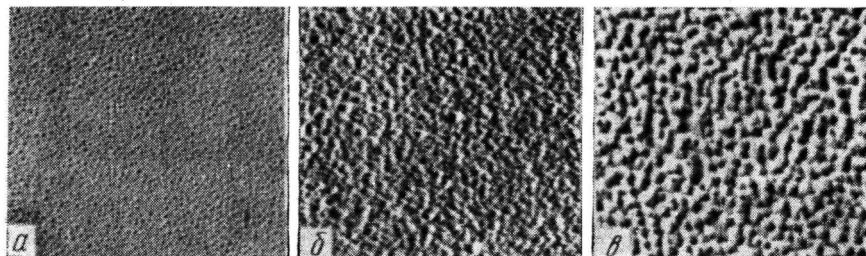


Рис. 3. Микроструктура покрытий из 30%-ных растворов ПС в *o*-ксилоле на различных стадиях формирования через 10 (a), 60 (b) и 240 мин. (в). Здесь и на рис. 5  $\times 50\,000$

Для выяснения причины столь значительных различий в скорости удаления растворителя и изменения  $\lambda$  и внутренних напряжений исследовали структурные превращения на различных стадиях формирования покрытий. Из рис. 3 видно, что отдельные глобулярные структуры образуются на ранних стадиях формирования через 10 мин. сушки (рис. 3, a). При последующем отверждении наблюдаются отдельные участки плотно упакованных глобул и только через 40–60 мин. формирования при наличии в системе ~30% растворителя возникает однородная глобулярная структура (рис. 3, б). При последующей сушке характер глобулярной структуры существенно не изменяется, наблюдается агрегация структурных элементов с образованием более крупных глобул (рис. 3, в). Этот процесс заканчивается через 4 часа и соответствует резкому нарастанию внутренних напряжений и уменьшению теплофизических характеристик, что свидетельствует о возникновении наибольшего числа локальных связей между этими структурами.

Таким образом, увеличение концентрации системы в процессе пленкообразования приводит к возникновению на ранних стадиях процесса формирования надмолекулярных структур глобулярного типа, последующей агрегации их и образованию локальных физических связей между ними.

Процесс увеличения размера глобулярных структур с повышением концентрации раствора можно проследить также путем изучения структуры и свойств покрытий одинаковой толщины, полученных из исходных растворов различной концентрации. Из рис. 4 видно, что эти характеристики изменяются также антибатно, как и при формировании покрытий.

Из сравнения рис. 1, 2 и 4 следует, что характер концентрационной зависимости  $\sigma$  и  $\lambda$  аналогичен кинетике этих параметров в процессе формирования покрытий.

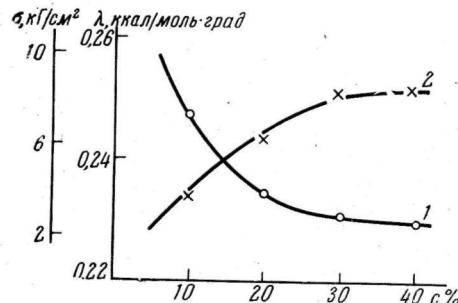


Рис. 4. Зависимость  $\lambda$  (1) и  $\sigma$  (2) покрытий, сформированных из растворов ПС в *o*-ксилоле, от концентрации раствора

Из рис. 5 видно, что структура покрытий, как и свойства, существенно зависит от концентрации исходного раствора.

Наиболее мелкая глобулярная структура, подобная структуре, обнаруженной на ранних стадиях формирования покрытий из 30%-ных растворов ПС наблюдается в пленках, полученных из исходных растворов сравнительно небольшой концентрации (10–20%). С увеличением кон-

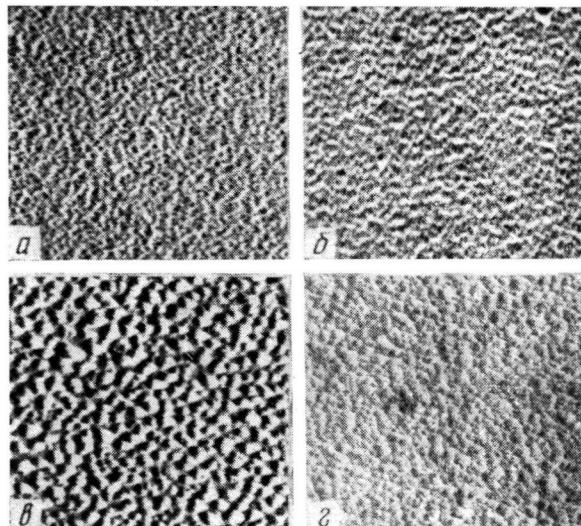


Рис. 5. Микроструктура покрытий, сформированных из 10 (a), 20 (b), 30 (c) и 40%-ных растворов ПС (d) в *o*-ксилоле

центрации раствора до 30% размер структурных элементов увеличивается и при последующем повышении концентрации до 40% существенно не изменяется.

Из этих данных следует, что процесс агрегации надмолекулярных структур при формировании покрытий из растворов ПС на подложке проявляется только для пленок, полученных из растворов сравнительно высокой концентрации более 30%.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, В. А. Воронков, Л. А. Сухарева, Высокомолек. соед., Б10, 92, 1968.
2. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, А. С. Арван, Коллоидн. ж., 23, 334, 1961.
3. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
4. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Вестник АН СССР, 1962, № 3, 49.
5. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Инженерно-физический ж., 9, 211, 1965.
6. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 31, 176, 1969.