

**ВЫХОД ЖИДКОЙ СРЕДЫ ИЗ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ
ОБРАТИМОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

**Мелкумов А. Н., Пруткин В. П., Авезов И. Б.,
Мельник Т. А.**

В работах, посвященных изучению явлений, связанных с деформацией аморфных стеклообразных полимеров в жидкостях средах [1, 2], не исследованы процессы выхода среды из полимера после прекращения их контакта. В то же время информация о сохранении среды в полимерах является весьма важной в плане модификации их свойств. В этой связи мы исследовали процесс выхода среды из полимера после «захлопывания» микро-

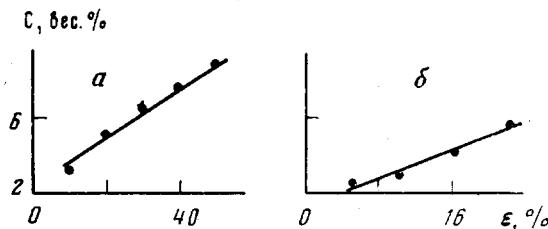


Рис. 1. Зависимость количества удержанного в образце спирта С от степени вытяжки ε: а – ПС, б – ПК

трещин (сглаз), а также некоторые свойства, обусловленные наличием в полимере среды.

Исследовали полистирольную пленку промышленного производства толщиной 100 мкм и пленку из поликарбоната (ПК) «Дифлон» толщиной 80 мкм. Образцы выбрали в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 10×50 мм; деформацию проводили на машине «Инстрон» со скоростью раздвижения зажимов 1–2 мм/мин. В качестве жидкой среды использовали для ПС пропиловый спирт нормального и изо-строения марки х.ч., для ПК – изо-пропиловый спирт. Для идентификации спирта в образцах пользовались ИК-спектроскопией. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20. Коэффициенты диффузии рассчитывали по формуле

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{t^2} \right)^{1/2}$$

Нами установлено, что часть жидкой среды, вошедшей в ПС и ПК при вытяжке, задерживается в них после «захлопывания» микротрещин. На рис. 1 представлены зависимости количества удержанного в полимерах спирта от степени вытяжки. Как видно из рис. 1, в изученных диапазонах деформации количество захваченного спирта возрастает с увеличением степени удлинения. Содержание среды в полимерах определяли по привесу; взвешивание проводили через 30 мин после извлечения образцов из зажимов и высушивания на воздухе в свободном состоянии. С образцов, не подвергавшихся деформации, спирт за это время полностью испаряется.

Идентификацию спирта в полимерах осуществляли путем снятия ИК-спектров образцов до и после деформации. В растянутых образцах кроме полос, соответствующих поглощению исходного полимера, появляются полосы поглощения спирта. Их интенсивность зависит от количества захваченного спирта. Значительное изменение вида спектра происходит в области 3300–3700 см⁻¹, где проявляются валентные колебания О–Н гидроксильной группы, а также в области 900–1400 см⁻¹.

Для объяснения эффекта захвата нами использованы представления, развитые в работе [1]. В соответствии с этими представлениями при вы-

ходе среды из трещин немедленно начинается коагуляция микрофибрилл, приводящая в условиях высушивания в свободном состоянии к сближению стенок трещин. Естественно, что при этом десорбция прежде всего проходит с фибрилл, находящихся ближе к поверхности. Они начинают сокращаться, затрудняя испарение с фибрилл, расположенных на большей глубине, так что ко времени $t > 0$ створки смыкаются только у поверхности, а внутри среда еще остается. Модель такой системы представлена на рис. 2, а.

«Захваченная» в процессе обратимой деформации среда способна затем выходить из полимера. Этот процесс регистрировали по потере веса, а так-

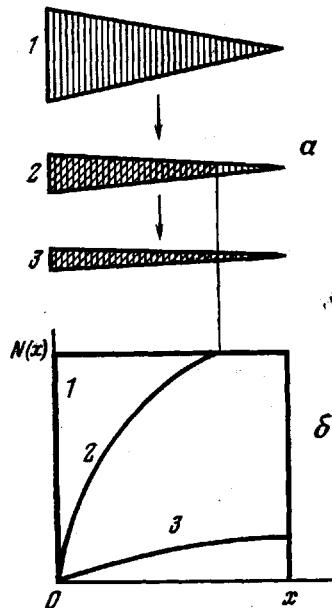


Рис. 2

Рис. 2. Модель системы микротрещина – среда:

а — состояния микротрещины по мере выхода спирта; б — профили концентрации спирта в трещинах по мере выхода спирта: 1 — трещина полностью раскрыта ($t=0$); 2 — ко времени t ; 3 — ко времени $t_2 \gg t$

Рис. 3. Зависимость от времени высушивания: количества спирта в образце (а), относительного удлинения при повторной вытяжке (б) и обратимой деформации в процессе высушивания (в) системы ПС – спирт (за $t=0$ принят момент времени через 30 мин после извлечения из зажимов)

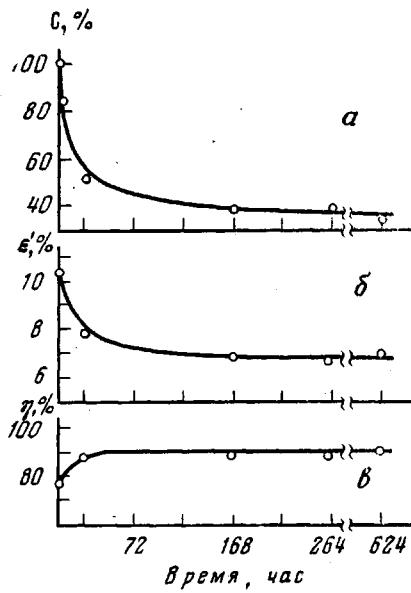


Рис. 3

же по снижению интенсивности поглощения в ИК-спектрах. Кинетическая кривая, отражающая выход n -пропанола из ПС при 20° , приведена на рис. 3, а. Из рисунка видно, что скорость выхода среды понижается по мере высушивания, при этом диффузионный поток значительно ослабляется, когда содержание среды в образце составляет еще, по данным взвешивания, величину порядка 30–40% от «захваченного». Понижение диффузионного потока можно объяснить уменьшением свободного объема, происходящим по мере сближения стенок трещины. Выход спирта из ПС проходит, подчиняясь закономерности активированной диффузии. Температурная зависимость коэффициента диффузии D ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), измеренная на стационарном участке в интервале температур $8-55^\circ$, выражается следующим уравнением: $D = 9,3 \cdot 10^{-1} \exp -11000/RT$.

Нами обнаружено, что физико-механические свойства полимера находятся в зависимости от количества содержащейся в трещинах среды. На рис. 3, б представлено изменение относительного удлинения полистирольных образцов в процессе их высушивания. Из сравнения его с рис. 3, а

видно, что характер изменения содержания спирта и величины относительного удлинения практически одинаков. Участку быстрой потери «захваченного» спирта соответствует участок быстрого снижения деформируемости. Когда выход спирта замедляется, относительное удлинение у таких образцов на протяжении значительного периода остается на уровне ~7%; т. е. за счет содержания в трещинах среды до 30–40% от «захваченного» количества относительное удлинение остается почти вдвое выше, чем у исходных образцов, где оно составляет всего 3–4%, т. е. среда оказывает «пластифицирующее» действие.

Микротрещина на стадии выхода из нее «захваченной» среды имеет весьма сложную структуру: от поверхности вглубь существует градиент плотности вещества полимера, обусловленный различной концентрацией жидкости. Естественно предположить, что механические свойства системы зависят не только от количества содержащейся в микротрещинах среды, но и от ее распределения в них.

Трещину перед высушиванием ($t=0$) можно рассматривать как полу бесконечное тело с равномерной начальной концентрацией жидкости. При высушивании пленки происходит захлопывание микротрещин и образование слоя полимера толщиной x (рис. 2, а). Распределение в нем среды описывается вторым законом Фика

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}$$

Решение этого уравнения для граничных условий $N(x>0, t=0)=N_0=\text{const}$; $N(x=0, t\geq 0)=0$ выражается следующим образом [3]:

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x e^{-y^2} dy \right],$$

где N_0 – начальная концентрация в микротрещине; $N(x, t)$ – концентрация в точке x ; $y=f(x)$; t – время; $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ (здесь x – расстояние от поверхности).

Графические решения для различных t в общем виде представлены на рис. 2, б. Они представляют собой концентрационные профили распределения среды по трещине. В начальный момент времени жидкость распределена равномерно. В любой последующий момент, как видно из рисунка, концентрация среды убывает в направлении изнутри к поверхности. При этом в результате явления захвата количество среды, находящейся в микротрещинах, должно быть много выше предела насыщения при набухании в отсутствие деформации. Мы считаем, что физико-механические свойства полимера лимитируются концентрацией среды в глубинных участках трещины, где она наиболее высока.

«Пластифицирующее» действие среды для таких объектов можно представить следующим образом. При повторной вытяжке, когда снаружи образца среда отсутствует, рост трещины происходит уже не с поверхности вглубь, а наоборот, изнутри – к поверхности. При этом механизм проникновения среды в растущую трещину остается, по-видимому, аналогичным наблюдаемому при первоначальном образовании трещин. И поскольку уже существующие трещины являются дефектными участками, при повторном растяжении раскрываются именно они.

Определенным подтверждением в пользу такого предположения является то, что (по данным взвешивания) из образцов при повторной вытяжке выходит почти весь спирт. При понижении количества среды, находящейся в трещинах, ее уже не хватает для стабилизации столь же развитой поверхности, которая образуется при первоначальной вытяжке; в

результате разрыв образца происходит раньше, чем достигается степень удлинения, до которой образец был растянут в жидкости. Неполный выход среды из образца при растяжении обусловлен (в рамках такого рассмотрения) различием трещин по глубине, так что разрушение может произойти раньше, чем раскроются все трещины, содержащие среду.

«Захват» среды влияет также на прохождение обратимой деформации. Поскольку часть фибрилл остается в нескоагулированном состоянии, это должно препятствовать прохождению усадки. Действительно, процесс обратимой деформации требует длительного времени; степень ее возрастает практически синхронно с выходом спирта (рис. 3, в). Для полистирольных образцов, деформированных до степеней удлинения от 15 до 50% через первые 30 мин после начала высушивания в свободном состоянии величина обратимой деформации составляет 60–70%. Степень обратимой деформации достигает величины 85–90% через 24 час, когда из них диффундирует до половины захваченного спирта.

Исходя из полученных данных, можно разделить процесс обратимой деформации на две стадии. Первая, быстрая, связана с испарением среды с микрофибриллами, расположенных ближе к поверхности, и протекает, когда микротрещина еще раскрыта. В результате ее трещина «захлопывается» и часть среды оказывается захваченной. После этого начинается вторая стадия, более медленная. Мы считаем, что на этой стадии захваченная среда покидает трещину по механизму активированной диффузии, проникая в основном через объем, сформированный скоагулировавшими фибриллами.

Таким образом, показано, что аморфные стеклообразные полимеры в процессе первой, быстрой стадии обратимой деформации после растяжения в жидких средах, способны захватывать часть среды, вошедшей в микротрещины. Деформационные свойства полимера зависят от количества среды и распределения ее в трещинах. Среда выходит из полимера, подчиняясь закономерностям активированной диффузии. Медленная стадия обратимой деформации протекает по мере диффузии среды из полимера.

Научно-производственное
объединение «Узбыхимпласт»

Поступила в редакцию
16 VII 1979

Литература

1. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 1610, 1975.
2. А. Л. Волынский, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 2461, 1975.
3. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 267.

УДК 541(64+135)

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)- ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА

Ярошевская Х. М., Власелева Г. Я., Барабанов В. П.

Раствор поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (ПАК) в диметилформамиде используют для получения полиимидных покрытий на катоде методом электроосаждения. Однако небольшая молекулярная масса ПАК и преимущественная диссоциация по карбоксильным группам препятствуют образованию плотного структурированного осадка на катоде [1]. В связи с этим было исследовано взаимодействие ПАК с ионами металлов с целью выяснения их структурирующего и комплексообразующего действия.