

слоя. Из рис. 4 (кривые 1—4) видно, что повышение концентрации высокомодульного наполнителя в отсутствие межфазных слоев должно смещать спектральные кривые вверх без изменения их вида и положения максимума на оси времен. В случае же наличия межфазных слоев повышение Φ_n приводит к заметному смещению спектральных кривых не только вверх, но и в сторону меньших времен, если межфазные слои обладают $T_{m\text{ gr}} < T_{m\text{ n}}$ (кривые 8—10). Характерно, что «жесткие» граничные слои не вызывают столь существенного смещения спектров в сторону больших времен, однако при достаточно больших различиях $T_{m\text{ gr}}$ и $T_{m\text{ n}}$ и достаточно высокой концентрации межфазного слоя в спектре обычно появляется второй максимум в области больших времен релаксации.

Для иллюстрации влияния величины разности $T_{m\text{ gr}} - T_{m\text{ n}}$ на спектр приведен рис. 5, из которого видно, что уменьшение температуры граничного слоя (при постоянной толщине и концентрации наполнителя) приводит не только к весьма заметному смещению максимума в области малых времен, но также несколько уменьшает высоту максимума и изменяет наклон нисходящего участка спектральной кривой в области больших времен релаксации. Характерно, что при «жестких» межфазных слоях повышение $T_{m\text{ gr}}$ не оказывает столь существенного влияния на спектральные кривые композиционного материала и сравнительно мало смещает максимум в сторону больших времен.

С точки зрения приведенных расчетно-теоретических исследований интерпретация экспериментальных результатов [1, 2], упомянутых в начале сообщения, представляется обоснованной, если считать граничный слой более «жестким», чем остальная часть связующего.

Проведенные исследования, кроме того, показали, что область температур переходного состояния связующего наиболее благоприятна для выявления и изучения изменения его вязкоупругих свойств под влиянием поверхности наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lipatov Yu. S., Babich V. F., Rosoviski V. F. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 4, p. 1213.
2. Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Бабич В. Ф. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 6, с. 1368.
3. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 259.
4. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 68.
5. Rosoviski V. F., Ilavsky M., Hrouz J., Dusek K., Lipatov Y. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, № 4, p. 1007.
6. Lipatov Yu. S., Rosoviski V. F., Rabich V. F. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 8, p. 651.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
12.V.1981

УДК 541.64:539.3

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В СТУДНЯХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Начинкин О. И., Дудрова А. Г., Лексовская Н. П.,
Рубан И. Г.*

Предполагается, что высокая проницаемость микрофильтрационных мембран для жидкостей обусловлена наличием трещин, соединяющих поры в твердом полимерном продукте. Трещины возникают при переходе от раствора полимера через струйноеобразное состояние к твердому полимеру вследствие такого направленного ведения технологического процес-

са, при котором величины возникающих внутренних напряжений превышают прочность образующейся к данному моменту полимерной структуры, а скорость роста напряжений, по-видимому, превышает скорость релаксационных процессов [1]. Поэтому представляло интерес экспериментально проследить за изменением внутренних напряжений при формировании мембран от внешних факторов и сопоставить полученные данные со свойствами мембран.

Использовали промышленный ПВХ марки С-70, растворитель – ДМФ квалификации х.ч. Образцы для исследований готовили следующим образом. При 78° и интенсивном перемешивании получали 7,5%-ный раствор ПВХ, который затем охлаждали до 40° и наносили на металлическую подложку (сталь, модуль упругости $0,21 \cdot 10^6$ МПа, толщина 100 мкм). Раствор полимера на подложке выдерживали на воздухе при $22 \pm 0,5^\circ$ и заданной относительной влажности в течение определенного времени (далее – «время формования») и погружали в воду с температурой $22 \pm 0,2^\circ$. При охлаждении ниже 40° и изменении состава вследствие массообмена полимерная система попадает в область нестабильного состояния и распадается на фазы, что проявляется в прогрессирующем во времени помутнении, застудневании и макросинерезисе. Время до момента застудневания определяли по потере текучести нанесенного на подложку слоя раствора полимера толщиной ~150 мкм при наклоне пластины на 90° . Количество выделившегося в результате синерезиса растворителя определяли весовым методом в вес. % от веса исходного раствора с последующим расчетом содержания ПВХ в студне. Возникающие внутренние напряжения оценивали консольным методом [2]. Далее полученные пленки сушили в течение 24 ч при $22 \pm 0,5^\circ$ и определяли удельную производительность мембран по воде (ГОСТ 8985-59), а также снимали спектры малоуглового нарушенного полного внутреннего отражения на спектрофотометре «Specord UR-75» с приставкой МНПВО-1 (элемент KRS-5, число отражений 20). Расчет относительных интенсивностей проводили по формулам работы [3] при эффективной толщине слоя 5 мкм. В качестве меры степени упорядоченности ПВХ была выбрана полоса поглощения 605 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям CCl-групп в TTTT-последовательности, внутренним стандартом являлась полоса поглощения 2920 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям метиленовых групп. Абсолютная ошибка в определении величины D_{605}/D_{2920} составляла $\pm 10\%$.

Таким образом, переменными факторами при получении мембран являлись время формования жидких пленок на подложке в воздушной среде и относительная влажность воздуха.

Из приведенных на рис. 1 данных видно, что в зависимости от времени формования напряжение в полимерной системе меняются экстремально, причем на кривых имеются два максимума. С увеличением влагосодержания воздуха наблюдается тенденция к уменьшению времени до момента достижения первого максимума напряжений при росте их величины, и наоборот, второй максимум напряжений появляется позднее, а величина его меньше. Соотношение величин первого и второго максимумов при одной и той же относительной влажности воздуха, как видно из рис. 1, меняется на противоположное с изменением влагосодержания воздуха ($\sim 3,3 : 1$ при относительной влажности 95% и $1 : 1,7$ при 35%).

Наличие двух максимумов внутренних напряжений можно объяснить, если использовать представления о поэтапном процессе фазовых превращений [4] и наличии двух типов фазовых равновесий – аморфного и кристаллического [5] – для способных кристаллизоваться при переводе из одно- в двухфазное состояние полимерных систем. Однако для описания наблюдавшихся закономерностей изменения величины и скорости нарастания напряжений в функции времени формования и относительной влажности воздуха необходимо привлечение дополнительных представлений, касающихся роли сорбционных процессов при формировании мембран. В частности, речь идет о сорбции влаги из воздуха поверхностью жидкой полимерной пленки. В большинстве опубликованных работ этот фактор практически не учитывался, и стадия выдерживания жидких полимерных пленок на воздухе рассматривалась как операция по концентрированию полимерного раствора в поверхностном слое за счет частичного испарения растворителя (например, [6]). Между тем сорбция водяных паров поверхностным слоем жидкой пленки может вызвать переход полимерной сис-

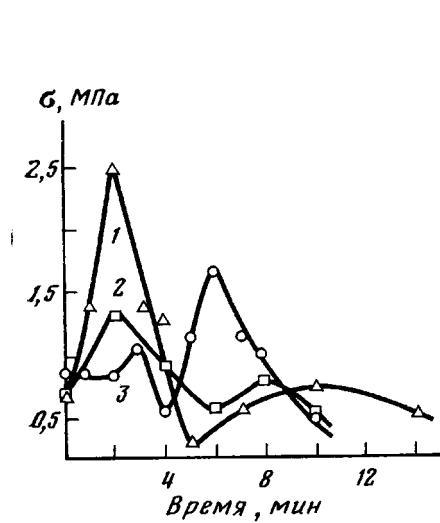


Рис. 1

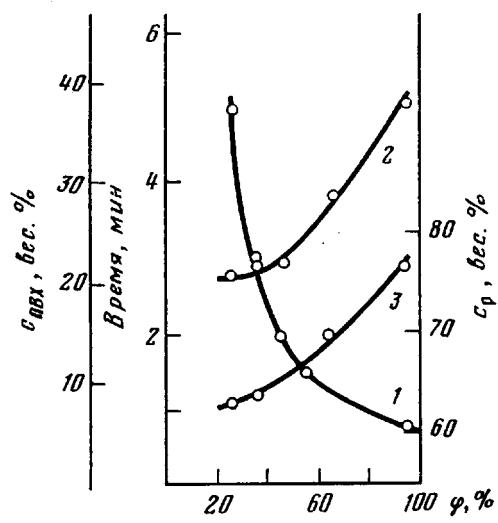


Рис. 2

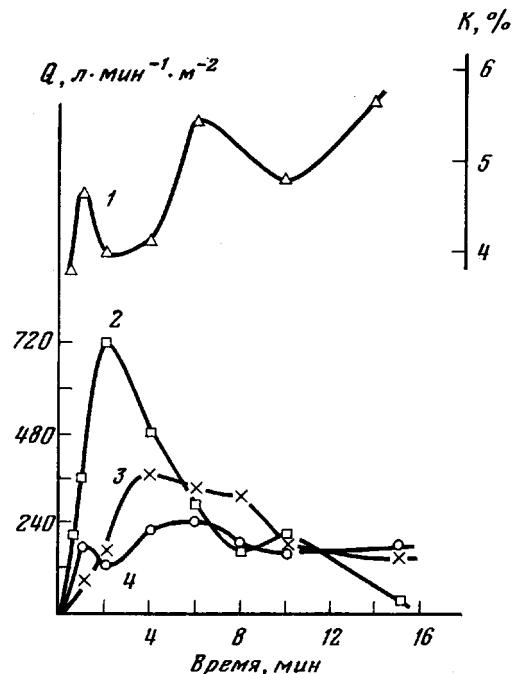


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость внутренних напряжений σ от времени формования при относительной влажности воздуха 95% (1), 65% (2) и 35% (3)

Рис. 2. Зависимость времени до момента застудневания (1), содержания ПВХ в студне спвх (2) и количества выделившегося в результате синерезиса растворителя c_p (3) от относительной влажности воздуха

Рис. 3. Зависимость степени кристалличности k верхнего поверхностного слоя при относительной влажности воздуха 95% (1) и удельной производительности мембран Q при влажности воздуха 95% (2), 65% (3) и 35% (4) от времени формования

тены в двухфазное состояние при чувствительности ее к воде. В случае растворов ПВХ, для которых вода является активным «осадителем», рост влагосодержания воздуха (а следовательно, увеличение содержания воды в жидкой пленке) означает увеличение степени пересыщения полимерной системы относительно точки перехода из одно- в двухфазное состояние и приведет к повышению скорости фазового распада. Доказательством увеличения скорости фазового распада являются данные по уменьшению времени до момента студнеобразования, по росту количества синерезирующей жидкости и увеличению содержания ПВХ в студне с повышением влагосодержания воздуха (рис. 2).

Отсюда становится понятным экспериментальный факт уменьшения времени до момента достижения первого максимума напряжений и рост величины напряжений с увеличением влажности окружающей среды.

Более высокое содержание воды в полимерной пленке ускоряет распад системы на аморфные фазы и последующий за этим рост степени структурной упорядоченности богатой полимером фазы (в пределе — кристаллизация). Погружение пленок в воду равносильно ударному воздействию, т. е. вызывает интенсивный распад системы первоначально на аморфные фазы, но одновременно приводит к росту вязкости полимерной фазы, что тормозит развитие кристаллизационных процессов. В дальнейшем кристаллизация протекает в условиях высокой вязкости полимерного остова системы. Логично предполагать, что чем глубже прошел фазовый распад на первом технологическом этапе (выдержка в воздушной атмосфере), тем полнее проходит процесс кристаллизации и выше вязкость полимерной фазы. Следовательно, дальнейшая перестройка структуры в полимерной фазе на втором технологическом этапе (в водяной ванне) протекает менее выражено и с запаздыванием во времени. При меньшей завершенности фазового распада на первом этапе все протекает соответственно наоборот.

Такой подход объясняет сдвиг второго максимума в противоположном направлении по сравнению с первым максимумом напряжений и абсолютные величины их при различных влажностях воздуха, а также соотношение величин первого и второго максимумов напряжений при одинаковом влагосодержании воздушной среды.

В удовлетворительном совпадении с изменениями во времени формирования напряжений в системе находятся изменения удельной производительности мембран (рис. 3, кривые 2—4). На основании этого экспериментального факта можно говорить о взаимосвязанности рассматриваемых явлений и с достаточной достоверностью считать, что проницаемость микрофильтрационных мембран обусловлена наличием образующихся под влиянием внутренних напряжений сквозных трещин в полимерной пленке.

Данные спектроскопии «верхних» (контактирующих в процессе формирования с воздухом) поверхностных слоев показывают, что максимумам производительности мембран отвечают структуры с минимумами упорядочения и наоборот. Особенно хорошее совпадение наблюдается для мембран, полученных при относительной влажности воздуха 95% (рис. 3, кривая 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Начинкин О. И. Пласт. массы, 1979, № 10, с. 25.
2. Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 11, с. 1698.
3. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970, с. 334.
4. Берестнева З. Я., Каргин В. А. Успехи химии, 1955, т. 24, вып. 2, с. 249.
5. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971, с. 70.
6. Strathmann H., Scheible P., Baker P. W. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 4, p. 811.

Ленинградский филиал
Научно-производственного объединения
«Химволокно»

Поступила в редакцию
12.V.1981