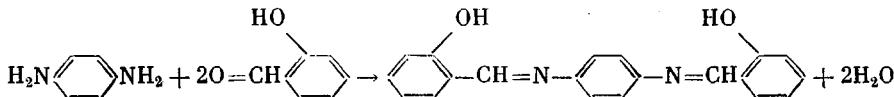


в более слабое основание (имин)



В результате этого взаимодействия значительно повышается чувствительность используемого метода. Содержимое колбы перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, переносили в стакан для титрования, добавляли 0,5 мл раствора диметиламина в ДМАА (концентрация 0,05 моль/л) и проводили титрование 0,02 н. раствором HCl в изопропаноле. Параллельно проводили титрование холостого опыта (100 мл ДМАА+5 мл салицилового альдегида+0,5 мл раствора диметиламина).

В присутствии LiCl диметиламин определяли следующим образом (концентрация LiCl в ДМАА 1,65 моль/л; концентрация *n*-ФДА 0,4 моль/л). 5 мл исследуемого раствора переносили в химический стакан на 100 мл, куда предварительно помещали 50 мл ДМФ, добавляли 2,5 мл салицилового альдегида. Содержимое стакана перемешивали 30 мин при комнатной температуре, затем добавляли в раствор 1 мл ледяной уксусной кислоты и проводили потенциометрическое титрование 0,02 н. раствором HCl в изопропаноле. Параллельно проводили холостой опыт.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ротенберг Ю. Б., Булыгин Б. М., Савинов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 161, № 12, с. 908.
2. Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М., Соколов Л. Б., Миронов Д. П., Соколова Д. Ф. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2344.
3. Вознесенская Н. Н., Браз Г. И., Якубович А. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1822.
4. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975, с. 20.
5. Федоров А. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2185.
6. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
31.XII.1981

## СТРУКТУРНОЕ КАПСУЛИРОВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ В ПЛЕНКАХ ИЗ СОПОЛИМЕРОВ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА С ВИНИЛИДЕНФТОРИДОМ

**Манчин В. Н., Кондратов А. П., Громов А. Н.,  
Клендо Е. М.**

Одноосная вытяжка полимерных пленок в некоторых жидких средах сопровождается интенсивным проникновением значительных количеств жидкости в структуру полимера. В результате сложных структурных перестроек часть поглощенной жидкости оказывается закрытой в объеме материала внутри микропор, извлечение из которых давлением или другим механическим воздействием невозможно [1, 2].

Нами обнаружено, что пленки из сopolимеров трифторметилена (ТФХЭ) с винилиденфторидом (ВДФ), подвергнутые одноосной вытяжке в жидких углеводородах и последующей термообработке в растянутом состоянии, образуют ранее не описанную структурную систему жидкость — полимер, легко разрушающуюся при механическом воздействии с выделением жидкости. Закономерности формирования и свойства таких систем представляют научный и практический интерес с точки зрения создания принципиально новой технологии капсулирования веществ в полимерных пленках.

Изучали сopolимеры ТФХЭ с ВДФ промышленного изготовления в виде экструдированных пленок толщиной 70–80 мкм. Степень одноосной технологической ориентации 1,3–1,5. Степень кристалличности 30–40%. Образцы пленок размером 15×100 мм деформировали одноосно на испытательной машине «Инстрон» в среде жидких углеводородов со скоростью 10 мм/мин. Деформированные пленки закреп-

Рис. 1. Структурные капсулы в пленке из сополимера ТФХЭ с ВДФ (снято в проходящем свете при 15-кратном увеличении)

Рис. 2. Распределение структурных капсул по линейным размерам в направлении вытяжки: 1, 2 — пентадекан и октан в сополимере ТФХЭ с ВДФ (5 мол. % ВДФ); 3 — октан в сополимере ТФХЭ с ВДФ (25 мол. % ВДФ)

Рис. 3. Зависимость величины усадки пленки  $\varepsilon$  (1) и интенсивности десорбции  $n$ -попана  $\Delta\alpha/\Delta T$  (2) из структуры сополимера ТФХЭ с ВДФ от температуры отжига пленки в свободном состоянии



Рис. 1

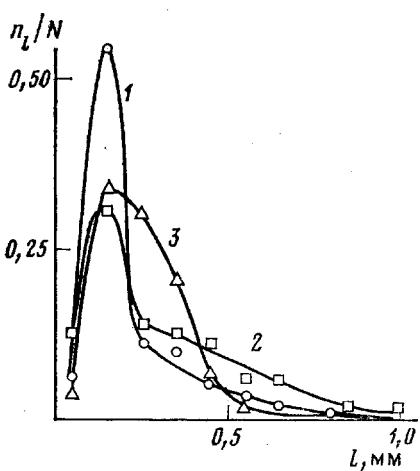


Рис. 2

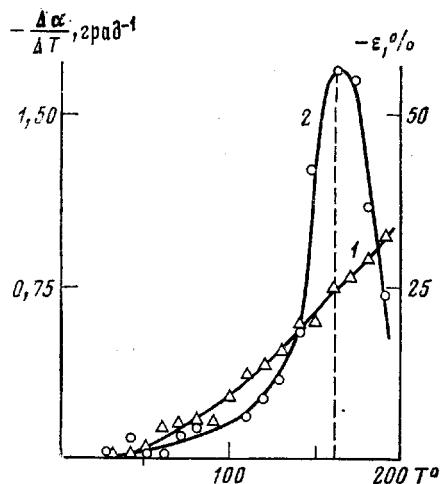


Рис. 3

ляли на специальных рамках, позволяющих фиксировать постоянную длину образцов при термообработке. Количественные параметры структуры пленок получали с помощью измерительного микроскопа путем изучения пленок в проходящем свете при 10–20-кратном увеличении. Для увеличения точности подсчетов и измерений использовали подкрашенные жидкости и различные светофильтры.

Пленки из сополимеров ТФХЭ с ВДФ деформируются в жидких углеводородах с образованием шейки, в переходных участках которой локализованы процессы структурной перестройки полимера и поглощения жидкой среды. Деформированная в жидкой среде пленка представляет собой гетерогенную систему с относительно равномерным распределением жидкой фазы по объему. Особые свойства надмолекулярной организации сополимеров ТФХЭ с ВДФ, односно деформированных в жидкости, проявляются при термообработке пленки в растянутом состоянии. Повышение температуры гетерогенной системы ускоряет релаксацию напряжений в полимере и активизирует дополнительную перестройку структуры, результатом которой является слияние внутренних микрополостей, заполненных жидкостью, в более крупные капсулы (рис. 1).

Структурные капсулы имеют форму эллипсоида, наименьший радиус

которого определяется толщиной пленки, а наибольший ориентирован вдоль направления вытяжки и изменяется в широких пределах. Наиболее крупные капсулы имеют длину несколько миллиметров и легко разрушаются при проколе или механическом давлении с выделением жидкости. Распределение капсул по линейным размерам зависит от свойств капсулированной жидкости и состава сополимера (рис. 2). Основной объем жидкости содержится в капсулах длиной 0,1–0,5 мм. Среднее количество капсул,  $N_S$  (приходящееся на единицу поверхности пленки), определяемое экспериментально, и их расчетное содержание в единице объема сополимера  $N_V$  приведены в таблице.

Дополнительная структурная перестройка в пленках из сополимеров ТФХЭ с ВДФ, одноосно деформированных в жидкости, приводящая к воз-

Характеристика капсулльной структуры пленок

Сополимеры ТФХЭ с ВДФ		Жидкость	Доля жидкости в пленке, об. %	$N_S$ , см <sup>-2</sup>	$N_V$ , см <sup>-3</sup>
доля ВДФ, мол. %	толщина пленки, мкм				
25	80	<i>n</i> -Пентадекан	20	220	23 000
5	75	<i>n</i> -Гептан	16	250	26 000

никновению капсул, протекает с заметной скоростью при температуре, превышающей температуру стеклования сополимера на 40–50°. При этих условиях, отражающих нижний температурный предел возникновения описываемого явления, структурные капсулы формируются в течение нескольких минут, причем увеличение времени термообработки не приводит к дальнейшему существенному укрупнению или возникновению новых капсул, а лишь интенсифицирует десорбцию жидкости из полимера. Структура в виде капсул не образуется в пленках при температурах обработки, превышающих температуру кипения жидкости, что обусловлено резким увеличением давления пара на стенки микропор и преобладанием процессов разрушения над процессами слияния микрополостей.

Структурные капсулы достаточно стабильны во времени и не разрушаются при значительных обратимых деформациях, проявляющихся при отжиге пленок в свободном состоянии. Сохранность жидкости, капсулированной в пленках, определяется проницаемостью сополимеров, которая для большинства жидкостей достаточно мала. Например, коэффициент проницаемости алифатических углеводородов через сополимеры ТФХЭ с ВДФ составляет  $10^{-12}$ – $10^{-15}$  кг·м/m<sup>2</sup>·с и значительно снижается при уменьшении температуры, что обеспечивает достаточную стабильность капсул во времени.

Отжиг пленок из сополимеров ТХФЭ с ВДФ, содержащих капсулы с жидкостью уже при температуре стеклования сополимеров 35–50°, приводит к их незначительной усадке, не превышающей 30% при температуре плавления кристаллической составляющей сополимеров (рис. 3). Оценка теплофизических свойств системы показывает, что протекающие одновременно процессы усадки пленок и теплового разрушения капсул практически независимы. Интенсивность десорбции капсулированной жидкости из структуры пленки резко возрастает в точке кипения, а усадка пленок при увеличении температуры изменяется монотонно. Незначительное увеличение скорости десорбции жидкости из пленок в интервале температур ниже точки кипения обусловлено увеличением проницаемости сополимера и разрушением некоторых крупных капсул.

В заключение, оценивая возможность возникновения аналогичных структур в полимерных пленках из других полимеров, необходимо отметить следующие известные факты. Термообработка одноосно деформированных в жидкости ПММА, ПЭТФ и поликарбоната [3–6] не приводит к

образованию капсул. Это, по-видимому, обусловлено тем, что необходимая для слияния внутренних микрополостей пластичность полимерной матрицы достигается лишь при температуре, превышающей температуру кипения исследованных авторами жидкостей. Поэтому можно утверждать, что наиболее перспективны для структурного капсулирования летучих жидкостей малопроницаемые полимеры и сополимеры с температурой стеклования 30–50°.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Манин В. Н., Кондратов А. П., Косарев Ю. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 3, с. 653.
2. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 484.
3. Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2112.
4. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 19, № 1, с. 201.
5. Иванова В. Б., Козлов П. В., Коростылев Б. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 33.
6. Пат. 4 001 367 (США). – Опубл. в РЖХим, 1977, 19Т432П.

Поступила в редакцию  
4.I.1982

УДК 541(64+12.034)

#### О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСПИРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Пономарева Т. И., Парамонов Ю. М., Иржак В. И.,  
Розенберг Б. А.*

Коэффициент термического расширения полимеров  $\alpha$  – одно из важных свойств, широко используемых в теоретических и практических работах. Значения  $\alpha$  стеклообразных полимеров являются их довольно стабильной характеристикой, и величины  $\alpha$ , определенные разными авторами, мало отличаются друг от друга. Однако значения  $\alpha$  полимеров в высокоэластическом состоянии часто представляют собой маловоспроизводимую величину, сильно различающуюся в зависимости от условий определения [1]. В литературе отмечалось, что возможная причина такой невоспроизводимости – использование различной приложенной нагрузки [2], и поэтому предлагалось использовать минимальные давления ( $(\sim 0,5-1,5) \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup>). Совершенно очевидно, что такие рекомендации недостаточны и необходимо более детальное исследование зависимости  $\alpha$  от условий измерения и, в частности, от прилагаемого давления.

В настоящей работе исследовано тепловое расширение эпоксидных полимеров в зависимости от приложенного давления. Измерения проводили на приборе УИП-70 при скорости нагревания 1,25 град/мин. Размер образца 5×5 мм, давление на сферический шток варьировали от 0,5 до 50 г. Запись деформации осуществляли на двухкоординатном потенциометре марки ПДС-021М с ценой деления 0,0006 мм/мм шкалы.

Экспериментальные результаты, приведенные на рисунке, показывают, что значения  $\alpha$  полимера в стеклообразном состоянии оказываются нечувствительными к приложенному давлению, в высокоэластическом же состоянии – растут с давлением, причем тем в большей степени, чем меньше плотность узлов сетки полимера.

Полученный результат легко объясним, если исходить из следующих простых соображений. При исследовании полимера, находящегося в стек-