

Рис. 1

Рис. 1. Зависимость оптической плотности ПИ-пленок на лазерной частоте от времени облучения вплоть до пробоя.  $I=1,53$  (1);  $1,67$  (2);  $1,71$  Вт/см $^2$  (3).  $t_{\text{пр}}=72$  (1);  $46$  (2);  $33$  с (3)

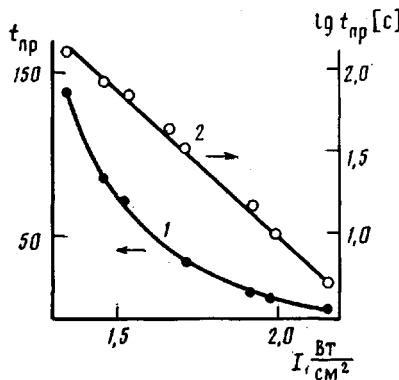


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времени от начала облучения до момента пробоя ПИ-пленок от интенсивности лазерного излучения

действием на колебательные состояния макромолекул, а наличием обратной связи между тепловой и «химической» степенями свободы (при этом коэффициент передачи в цепи обратной связи зависит от длины волны и интенсивности излучения), а также макроскопической неравновесностью процессов лазерного нагревания, когда температура может изменяться быстрее, чем происходит реакция.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бутенин А. Б., Коган Б. Я. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. № 10. С. 2149.
2. Дюмаев К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П., Матюшин Г. А., Нечитайло В. С., Прохоров А. М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 6. С. 1084.
3. Журков С. Н., Петров В. А., Чмель А. Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 4. С. 745.
4. Калонтаров Л. И., Марупов Р., Абдуллоев Н. С. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1380.
5. Kabilov Z. A., Muinov T. M., Schibaev L. A., Sazanov Yu. N., Korzavin L. N., Prokhorchuk N. R. // Thermochim Acta. 1979. № 28. P. 333.
6. Виноградов Б. А., Михайлова Н. В., Копылов В. Б., Шмагин Ю. И., Баклагина Ю. Г., Кольцов А. И., Сидорович А. В., Котон М. М., Любовицкий В. П. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 6. С. 1399.

Физико-технический институт  
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию  
22.III.1988

УДК 541.64 : 539.3

#### ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ЭПОКСИДНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Липская В. А., Волосков Г. А., Устинова А. М.,  
Гончарова О. В., Солоницына Т. Е., Морозов В. Н.

Известно, что большинство процессов сорбции жидкостей (в частности, влаги) изотропными гомогенными материалами описывается вторым уравнением Фика [1]

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

При исследовании закономерностей водопоглощения и установления применимости этого уравнения к исследуемому в настоящей работе классу связующих результаты целесообразно представлять в фиксированных координатах.

Исследовали кинетику водопоглощения полимеров на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20, отверженного 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном (Диаметом X). Свободный объем в полимере характеризовали константой Симха – Бойера  $K$  [2]. Кинетические кривые сорбции измеряли на макрообразцах размером  $5 \times 10 \times 130$  мм и на вырезанных из них с координатой реза по ширине 0,5; 3 и 5 мм образцах-полосках ( $0,5 \times 5 \times 130$  мм). Приемы получения образцов описаны в работе [3]. Определение остаточных напряжений и их распределение по ширине макрообразца проводили по методике [3].

Установлено, что кинетические кривые сорбции, полученные на макрообразцах, имеют S-образный характер (рис. 1, кривая 2). Начальный прямолинейный участок кривой, где диффузия носит фиксированный характер, не воспроизводится. Кроме того, наблюдается эффект ускорения диффузионного процесса. Для объяснения полученных закономерностей было использовано представление о распределении свободного объема и остаточных напряжений по ширине макрообразца. В процессе охлаждения отверженного полимерного макрообразца в силу особенностей теплофизических свойств в нем создается определенное распределение свободного объема (рис. 2, кривая 1) по ширине ( $K_1$  возрастает от поверхности образца к его середине) и остаточных напряжений (рис. 2, кривая 2). Наибольшие остаточные напряжения сжатия  $\sigma_c$  формируются в зоне с координатой ширины образца 0,5 мм, наименьшие остаточные напряжения растяжения  $\sigma_p$  – в зоне с координатой 5 мм, напряжения  $\sigma \rightarrow 0$  – в зоне с координатой 3 мм, где зафиксировано наличие микротрещин, размеры и количество которых зависят от жесткости полимера [4].

Закономерности процесса сорбции, как показали экспериментальные данные, определяются характером распределения остаточных напряжений и свободного объема по ширине образца.

Наличие начального горизонтального участка кривой обусловлено тем, что наиболее упакованный поверхностный слой образца ( $K_1=0,054$ ), где формируются напряжения сжатия, ограничивает диффузию воды в полимер, здесь скорость сорбции небольшая. По ходу процесса наблюдается ускорение процесса водопоглощения и, очевидно, тем большее, чем больше число и размеры микротрещин. При переходе в зону с напряжениями растяжения скорость сорбции уменьшается. Равновесное насыщение наступает при наложении диффузионных потоков через противоположные поверхности образца.

Аномальное расположение кривых водопоглощения (рис. 1, кривые 3–5), полученных для полосок, выделенных из зон макрообразца с фиксированной величиной и знаком остаточных напряжений, а также экстремальная зависимость коэффициента диффузии (рис. 2, кривая 4) и сорбционной емкости (рис. 2, кривая 5) от координаты реза с максимумом в координате 3 мм подтверждает верность интерпретации представленных закономерностей.

Сопоставление кривых 2 и 3 (рис. 2) свидетельствует об уменьшении напряжений сжатия до уровня растягивающих напряжений в условиях предельного насыщения макрообразца. Происходит выравнивание его напряженно-деформированного состояния. Это является подтверждением того, что в процессе сорбции идет перераспределение остаточных напряжений. Действительно, на начальной стадии водопоглощения при набухании увеличиваются минимальные размеры наружных слоев (значительная роль здесь принадлежит доле свободного объема). Доля наружных слоев, стремящихся к расширению, возрастает, следовательно, возрастают растягивающие усилия. Таким образом, по ходу процесса напряжения сжатия уменьшаются, перераспределяясь на большую площадь. Если учесть, что

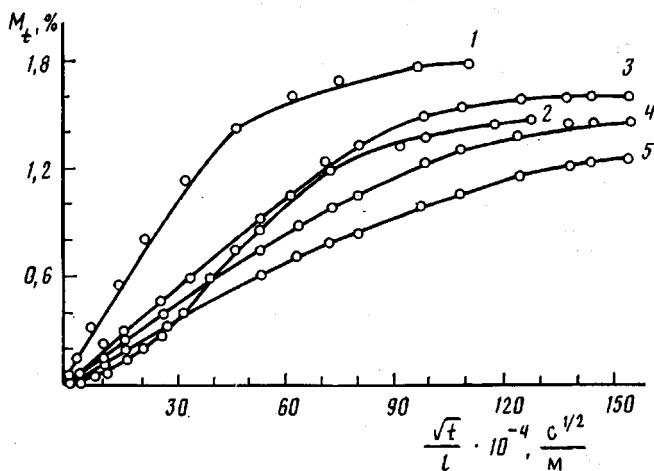


Рис. 1. Кинетические кривые водопоглощения макрообразцом (1, 2) при 60 (1) и 20° (2) и образцом-полоской (3—5) при 20° эпоксидианового полимера. Координата реза 3 (3), 5 (4) и 0,5 (5)

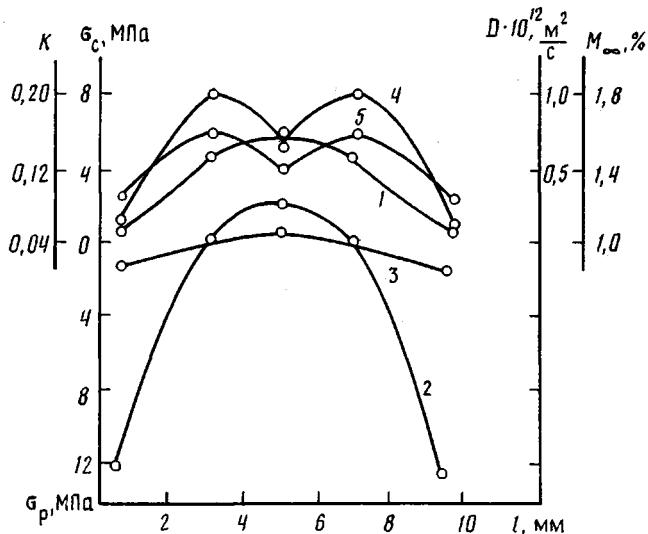


Рис. 2. Зависимости распределения свободного объема (1) и остаточных напряжений (2, 3) по ширине макрообразца, а также коэффициента диффузии (4), сорбционной емкости (5) от координаты реза образцов-полосок

сжимающие усилия препятствуют проникновению воды в полимер, а растягивающие облегчают, то становится понятным механизм ускорения, который связан с уменьшением доли сжимающих и увеличением доли растягивающих напряжений на протяжении всего сорбционного процесса. Это происходит до тех пор, пока не начинается наложение диффузионных потоков через противоположные поверхности образца. В этот момент, по-видимому, прекращается ускорение и начинается запределивание кинетической кривой. С повышением температуры воды до 60° (рис. 1, кривая 1) кривая водопоглощения утрачивает S-образный характер и приобретает вид фикновской кривой, так как растет подвижность цепей полимера, обеспечивающая релаксацию остаточных напряжений, снижение их абсолютного значения и градиента по ширине образца.

Таким образом, наблюдаемый эффект ускорения процесса сорбции влаги эпоксидными полимерами объясняется исходя из представлений о характере распределения свободного объема и остаточных напряжений по ширине полимерного образца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Crank Y. The Mathematics of Diffusion. Oxford, 1975. 414 p.
2. Simha R., Boyer R. F. // J. Chem. Phys. 1962, V. 37. P. 1003.
3. Волосков Г. А., Морозов В. Н., Липская В. А., Коврига В. В. // Пласт. массы. 1984. № 5. С. 29.
4. Волосков Г. А., Морозов В. Н., Величко Ю. Н., Кунин В. И., Коврига В. В. // Тр. УкрНИИпластмасс. Реакционноспособные олигомеры и композиционные материалы на их основе. М., 1985. С. 65.

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
25.III.1988

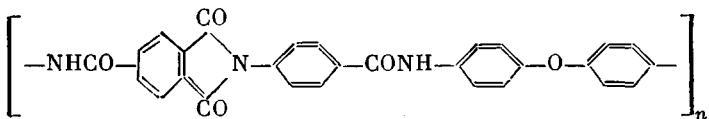
УДК 541.64 : 539.2

## НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАМИДОИМИДНЫХ ПЛЕНОК

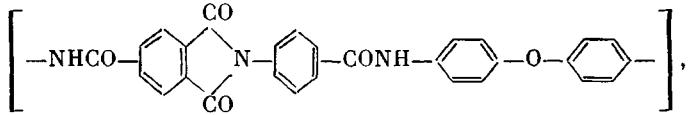
Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Урбан И.,  
Пельцбаэр З., Гусинская В. А., Ромашкова К. А.,  
Батракова Т. В.

Полиамидоимиды (ПАИ) и их сополимеры широко применяют в различных областях техники [1]. В связи с этим важное значение приобретает вопрос, связанный с установлением морфологии полимерных материалов в зависимости от способа их получения и термообработки.

В работе приведены результаты электронно-микроскопического и рентгеновского исследований надмолекулярной структуры двух ПАИ образцов следующего строения:



ПАИ-*n*-ДАДФЭ (образец I)



ПАИ-*m*-ДАДФЭ (образец II)

а также двух сополиамидоимидов (СПАИ), полученных на основе ПАИ-*n*-ДАДФЭ путем введения в основную цепь ПАИ наряду с группой ДАДФЭ жестких фрагментов (СПАИ-*n*-ДАДФЭ/Ж) (образец III) и гибких макроциклов (СПАИ-*n*-ДАДФЭ/Г) (образец IV).

Изучали влияние конформации мономерного звена гомополимеров, влияние сополимеров различной жесткости, вводимых в сополимерную цепь, а также условий термообработки образцов на структуру пленок. Образцы получали в виде пленок толщиной 50–60 мкм путем полива на стеклянную подложку 12,5%-ных растворов полимера в N-метилпирролидоне с характеристической вязкостью 1,2–1,8 дL/g с последующим удалением растворителя при 50–150°.

Изучение надмолекулярной структуры проводили на электронном микроскопе JEM-200 CX в сканирующем режиме с адаптером ASID-2. Образцы для исследования покрывали слоем золота толщиной 20 нм. С помощью сканирующего электронного микроскопа изучали морфологию поверхности неориентированных и вытянутых в 2–3 раза пленок при наклоне 60° к поверхности, а также поверхности разрыва пленки при комнатной температуре от трещины надреза перпендикулярно к направлению вытяжки. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 и камере РКВ-86 А, использовали Си-излучение, фильтрованное Ni.