

нием гель-фракции путем использования активаторов гидролиза сложноэфирных групп: щелочей, амфотерных оксидов, кислот. Во всех случаях содержание гель-фракции уменьшается с 35 до 4—15 % как в растворе вторичного ПЭ, так и в процессе переработки. В качестве смазок, позволяющих регулировать технологические свойства вторичного ПЭ, целесообразно вводить жирные кислоты, органические спирты и другие соединения, химически активные по отношению к вторичному ПЭ [6].

Для ПЭ-пленки со сроком эксплуатации более 3 мес, учитывая ее химическую активность эффективно использование сшивающих агентов, обеспечивающих образование в процессе переработки устойчивой пространственной структуры и повышение эксплуатационных характеристик изделий из вторичного ПЭ [7]. Возможно также введение модификаторов (2-меркаптобензотиазола и др.), взаимодействующих с вторичным ПЭ по радикальному механизму, что способствует разрушению гель-фракции и улучшению технологических свойств материала.

Перспективность этих способов модифицирования свойств вторичного ПЭ подтверждается результатами количественного анализа кислородсодержащих и ненасыщенных групп, поэтому они могут быть рекомендованы для широкого применения в процессе переработки пленки, вышедшей из употребления.

Литература

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. Пер. с англ. Под ред. Н. М. Эмануэля. М., Мир, 1978.
2. Карпухин О. Н. и др. Высокомолекулярное соединение. Высокомолекулярное соединение, 1980, т. Б22, № 8, с. 595.
3. Харченко Т. В. Канд. дис. М., МИНХ и ГПИ им. Губкина, 1981.
4. Романов И. В. и др. Химия и хим. технология органических веществ, 1977, № 135, вып. 9, с. 94.
5. Улановский М. Л. и др. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1982, № 3, с. 7.
6. Маския Л. Добавки для пластических масс. М., Химия, 1978.
7. Левин В. С. и др. Пласт. массы, 1984, № 11, с. 30.

УДК 678.743.4-416.01:534

Исследование акустических свойств фторопластовых пленок при холодной вытяжке

В. А. ГЛУХОВ, В. В. КОЧЕРВИНСКИЙ,
Ю. В. ЗЕЛЕНЕВ

На практике пленки на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) часто используются в растянутом (нагруженном) состоянии. Поскольку в комнатных условиях полимер находится в высокоэластическом состоянии, вполне вероятно, что в пленке могут происходить структурные изменения, которые влияют на ее электрофизические свойства.

Структурные изменения в промышленной ориентированной пленке на основе фторопласта марки Ф-4 при упругом нагружении исследовали ультразвуковым и спектроскопическим методами. Скорость звука измеряли импульсным методом [1] при частоте 200 кГц. При этом использовали приставку, позволяющую перемещать одновременно приемник, излучающие акустические преобразователи и элементы крепления образца со скоростью 1,5—120 мм/мин. Скорость звука рассчитывали по формуле: $v=l(\tau-\tau_0)$, где l — длина образца; τ , τ_0 — время распространения звука в

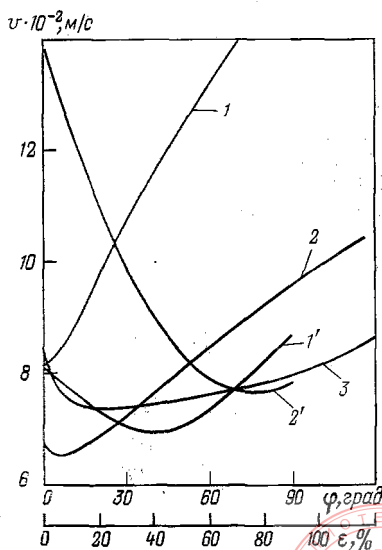


Рис. 1. Зависимость скорости звука от относительной деформации (1—3) и направления к оси ориентации (1', 2').

ϕ , град: 1 — 0; 2 — 45; 3 — 90.
 ϵ , %: 1' — 0; 2' — 70.

тракте приемника с образцом и без образца соответственно.

Исходная база образца составляла 30—50 мм, погрешность измерения скорости звука — $\leq 1\%$. Спектры в средней ИК-области снимали на спектрофотометре типа ИКС-29.

Из промышленной пленки вырезали полоски шириной 1,5 мм под различным углом (φ) к оси вытяжки. В исходных образцах измеряли скорость звука (рис. 1, кривая 1). Затем образцы подвергали одноосной вытяжке со скоростью 5 мм/мин до относительной деформации (ϵ), равной 70—120%. Одновременно с вытяжкой измеряли скорость звука.

При $\epsilon=0$ на кривой зависимости скорости звука от φ наблюдается минимум при $\varphi=45^\circ$, что объясняется большими сдвигами деформациями под данным углом к направлению растяжения [2]. При $\epsilon=70\%$ характер этой зависимости существенно изменяется вследствие высокой чувствительности паракристаллической фазы, расположенной параллельно фибрилле, к направлению механического нагружения [3].

Анализ зависимости скорости звука при холодной вытяжке от угла к направлению исходной ориентации (см. рис. 1, кривые 1—3) показал, что при $\varphi=0$ деформация сопровождается существенным повышением скорости звука уже при малой величине ϵ . При $\varphi=45^\circ$ и $\varphi=90^\circ$ скорость звука в области небольших значений ϵ заметно снижается. При $\varphi=45^\circ$ скорость звука возрастает в области $\epsilon > 10\%$ в большей степени, чем при $\varphi=90^\circ$. Аномальное снижение скорости звука при деформировании полимерных пленок было обнаружено ранее [4]. Минимальная скорость звука в существенной степени определяется температурой и скоростью вытяжки. Область снижения скорости звука примерно соответствует упругой (квазиупругой) деформации. Положение минимума на кривой зависимости скорости звука от ϵ практически совпадает с положением максимума на деформационной кривой $\sigma-\epsilon$.

С увеличением ϵ дихроизм полос поглощения при 555, 625 и 640 см^{-1} в ИК-спектре ориентированной пленки на основе фторопласта марки Ф-4ЭО толщиной 10 мкм возрастает. Следовательно, упругое нагружение образца сопровождается обратимым разворотом кристаллитов в направлении нагружения. При этом в меньшей степени изменяется дихроизм полос при 770 и 740 см^{-1} , обусловленных аморфным состоянием полимера. Однако совокупность этих

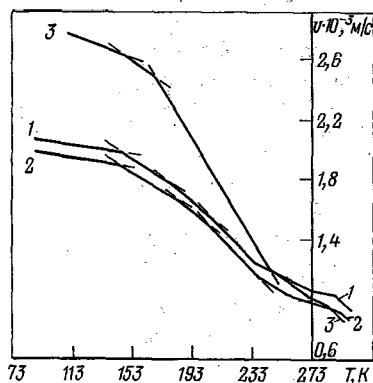


Рис. 2. Зависимость скорости звука от температуры.

ϵ , %: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 270.

факторов может оказывать существенное влияние на повышение скорости звука при нагружении в направлении вытяжки.

Исследовали также зависимость скорости звука в образцах от температуры при разной величине ϵ (рис. 2). О температурных переходах судили по изменению коэффициента $\Delta v/\Delta T$, т. е. по перегибу на кривой этой зависимости в области низких температур.

Известно [5], что при таких переходах размораживается тот или иной вид молекулярного движения. Образец нагревали со скоростью 2 град/мин, в ряде случаев регистрировали также относительный коэффициент поглощения $\alpha = \Delta\alpha/\alpha_0$ (где $\Delta\alpha$ — изменение затухания сигнала; α_0 — наименьший коэффициент затухания). Измерения проводили в интервале 103—193 К.

При температуре 293 К и $\epsilon=270\%$ скорость звука в образце ниже, чем при $\epsilon=0$ и $\epsilon=10\%$. В низкотемпературной области скорость звука значительно возрастает, что указывает на повышение интенсивности межмолекулярного взаимодействия в аморфной фазе полимера, находящегося в стеклообразном состоянии. В главной релаксационной области (в области стеклования полимера) на кривой зависимости скорости звука от температуры наблюдаются три перегиба.

Мультиплетные температурные переходы в области стеклования связывают, как правило, с уровнями надмолекулярной структуры, характерными для аморфных фаз кристаллического полимера. При $\epsilon=270\%$ в главной релаксационной области образца появляется один четкий выраженный переход.

Таким образом, при использовании пленок на основе ПТФЭ, например, при конструи-

ровании электретных преобразователей следует учитывать возможные структурные изменения, происходящие в них при упругой (квазиупругой) деформации.

Литература

1. Зеленев Ю. В., Глухов В. А. Зав. лаб., 1981, № 9, с. 71.
2. Рысюк Б. Д., Носов М. П. Механическая анизотропия полимеров. Киев, Наукова думка, 1978.
3. Кочервинский В. В. и др. Высокомол. соед., 1987, т. А29, № 7, с. 1530.
4. Кочервинский В. В. и др. Высокомол. соед., 1987, т. А29, № 9, с. 1825.
5. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., Химия, 1973.

УДК 678.6-488:539.4:536.6

Механические и тепловые свойства защитных полимерных пленок при низких температурах

Э. С. БАТЮШЕВ, Б. П. ЖИЛКИН,
В. В. ЖИТКОВ, Р. И. НИКУЛИНА,
А. А. ПОЛЯКОВ

Удаление состарившихся защитных полимерных покрытий с различных изделий, в частности с магистральных газопроводов, имеет большое практическое значение. Одним из перспективных способов решения этой задачи является охлаждение полимера до температуры хрупкости, а затем разрушение и удаление его в стекловидном состоянии путем приложения ударных нагрузок. Для очистки магистральных газопроводов разработана специальная машина [1].

Для оптимизации технологии очистки и выбора конструктивных параметров машины необходимо знать физические свойства пленок и, прежде всего, их температуру хрупкости. Испытывали пленки фирм «Nitto» (Япония) и «Kendall» (США) толщиной 0,5 мм с клеящим слоем, используемые для защиты трубопроводов от коррозии.

Для определения температуры хрупкости образцы покрытий в виде трех слоев пленки наклеивали на стальную пластину размером 50×50 мм и толщиной 10 мм. Подготовленный пакет устанавливали на пенопластовую «подушку» толщиной 40 мм и помещали в морозильную камеру. Для

создания низкой температуры в камеру непрерывно подавали влажный пар азота или его смесь с воздухом, что позволяло изменять температуру в ней от 293 К до 78 К с интервалом в 2 К. Температуру образца и среды в камере измеряли с помощью медь-константановых термопар.

Известно [2], что хрупкость полимера зависит как от температуры охлаждения, так и от продолжительности выдержки при этой температуре. Поэтому термический режим во всех опытах соответствовал предполагаемому режиму работы очистной машины. Через 30 с после достижения очередной температуры на образец с высоты 100 мм сбрасывали стальной боек массой 980 г с плоской ударной поверхностью диаметром 30 мм. После удара визуально определяли наличие в пленке трещин.

Максимальная динамическая нагрузка приходилась на первый (наружный) слой пленки, для которого температура хрупкости, оцениваемая по образованию трещин, в случае пленки фирмы «Nitto» находилась в интервале 220—210 К. У пленки фирмы «Kendall» в этом интервале наступало «предварительное» охрупчивание, когда образовывались отдельные крупные трещины, а в диапазоне 130—120 К возникла сплошная сетка трещин. Демпфирующее влияние первого слоя снижало ударную нагрузку на нижние слои, поэтому для стабильного появления в них трещин требовалось более глубокое охлаждение всего пакета: для второго и третьего слоя на 40 К и 100 К соответственно.

Определяли также минимальную удельную (из расчета на единицу объема) энергию разрушения полимерной пленки. Для этого, постепенно увеличивая высоту подъема бойка, находили такую высоту, при падении с которой в пленке обязательно возникли трещины. Энергию подъема бойка на эту высоту делили на объем образца. Установлено, что минимальная энергия полного разрушения при указанном температурном режиме для пленки фирмы «Nitto» составляет $10,5 \cdot 10^5$ Н/м², а пленки фирмы «Kendall» — $22,6 \cdot 10^5$ Н/м², что свидетельствует о ее более высокой ударной прочности.

Рабочий орган очистной машины не только разбивает, но и разрывает покрытие, поэтому необходимо знать разрушающее напряжение пленки при растяжении (σ_B). Для его определения использовали машину РМГ-500, оборудованную охлаждающей камерой. Одновременно нагружали два образца шириной 15 мм и длиной