

В. Н. МАНИН, А. Н. ГРОМОВ

КРИТИЧЕСКАЯ ДВУХМЕРНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И МЕХАНИЗМ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 IV 1972)

При исследовании влияния напряженно-деформированного состояния на процессы диффузии и проницаемости жидкостей через полимерные материалы (1) введено понятие критической деформации, при которой происходит резкое увеличение коэффициента проницаемости.

В данной работе излагаются результаты экспериментального исследования причин резкого увеличения проницаемости жидкости при деформациях двухмерного растяжения полимерных материалов выше критических.

Для более полного представления о происходящих при этом процессах вначале исследовано влияние внешнего давления жидкости на диффузионные процессы на системах: ПЭ низкой плотности (ПЭНП) — гептан, политетрафторэтилен (ФП-4) — гептан.

Испытывались недеформированные образцы. Условия эксперимента предусматривали крепление испытуемого образца на сетчатой твердой опоре, что исключало возможность возникновения растягивающих деформаций. Избыточное давление менялось в диапазоне от 1 до 14 ати при комнатной температуре.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что значения коэффициентов диффузии, сорбции и проницаемости для систем ПЭНП и политетрафторэтилен — гептан не зависит от внешнего давления в исследованном интервале. Аналогичная зависимость получена Зуевым с сотрудниками на системах резины — фреоны (2).

Методика исследования проницаемости напряженно-деформированных полимерных мембран при двухмерном растяжении описана ранее (3).

Проведенные в данной работе исследования позволили оценить влияние давления жидкой среды на проницаемость и скорость диффузии в напряженно-деформированных полимерных материалах. Характер влияния этих факторов в области деформации несколько выше критической сравнивался с закономерностями, наблюдаемыми в докритической области. При этом в соответствии с представлениями, развиваемыми П. А. Ребиндером (4), предполагалось, что монотонные увеличения проницаемости жидкости с увеличением давления на нее обусловлено фазовым потоком жидкой среды по субмикро- и микродефектам структуры полимера. Проницаемость по механизму активированной диффузии имеет в данном случае второстепенное значение.

Экспериментально установлено, что в докритической области двухмерного растяжения образцов полиэтилена и политетрафторэтилена, так же как и в случае недеформированных образцов, увеличение давления жидкости (гептана) не влияет на коэффициенты проницаемости P и диффузии D (табл. 1, где λ_s — относительная деформация при двухмерном растяжении, равная отношению площадей испытуемого образца до и после растяжения).

Механизм наблюдаемого уменьшения коэффициентов D и P при увеличении λ_s до $\lambda_{s\text{кр}}$ для системы ПЭНП — гептан описан в (4).

В области деформации $\lambda_S \geq \lambda_{S\text{кр}}$ влияние давления одной и той же жидкости на проницаемость образцов из ПЭНП и ФП-4 различно. Для ПЭНП, несмотря на резкое увеличение проницаемости при критических деформациях растяжения, значения коэффициента Π в системе ПЭНП — гептан не зависят от давления жидкости (при 20° и $\lambda_{S\text{кр}} < \lambda_S = 1,77$):

P , ати	0	0,3	0,6	1,0
$\Pi \cdot 10^{10}$, г·см/см ² ·сек	35	32	29	27

Некоторое постоянно наблюдаемое уменьшение значений Π с увеличением давления можно объяснить возникновением сжимающих напряжений в испытуемых образцах ПЭНП (1).

Таблица 1

P , ати	$\lambda_S > \lambda_{S\text{кр}}$	ПЭНП		ФП-4	
		$\Pi \cdot 10^{10}$, г·см/см ² ·сек	$D \cdot 10^8$, см ² /сек	$\Pi \cdot 10^{11}$, г·см/см ² ·сек	$D \cdot 10^8$, см ² /сек
0	1,00	11,2	5,6	1,8	3,1
	1,03	—	—	2,2	3,5
	1,39	7,4	2,9	—	—
1,5	1,00	11,0	5,5	1,8	3,1
	1,03	—	—	2,3	3,4
	1,39	7,1	2,7	—	—

* t везде равно 20° .

Другой эффект наблюдается в образцах ФП-4 при критических деформациях (при 20° и $\lambda_{S\text{кр}} = 1,12$):

P , ати	0,00	0,32	0,64	0,80	0,96	1,12
$\Pi \cdot 10^{10}$, г·см/см ² ·сек	6,70	18,70	53,00	59,70	120,00	229,70

Анализ приведенных данных показывает, что даже относительно небольшое увеличение давления среды значительно увеличивает проницаемость. Этот факт позволяет говорить об образовании при $\lambda_S \geq \lambda_{S\text{кр}}$ сквозных микротрещин в структуре фторопласта и о возникновении фазовых микропотоков жидкости по структурным микродефектам материала.

Было сделано предположение, что в случае фазовой диффузии жидкости по сквозным микродефектам в полимерном материале суммарная площадь микродефектов может быть оценена по законам гидромеханики. Для проверки этого предположения на недеформированных образцах ПЭНП и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) наносились сквозные отверстия калиброванными стеклянными нитями, диаметры отверстий дополнительно контролировались при помощи микроскопа. После этого исследовалась кинетика проникновения жидкости (гептана) через полимерные мембраны с искусственными сквозными микродефектами.

Расчет среднего размера отверстий осуществлялся по известной формуле Пуазейля для ламинарного потока жидкости, на основании экспериментально определяемой величины стационарного потока I при постоянном давлении.

В табл. 2 приведены результаты сравнения размеров нанесенных микродефектов и рассчитанных из данных эксперимента. Анализ ее показывает достаточно хорошую сходимость расчетных и экспериментальных значений диаметров сквозных отверстий и подтверждает возможность описания фазового потока жидкости в полимерных образцах законом Пуазейля. Следует отметить, что поскольку величина потока через образцы ПЭНП с искусственными микродефектами соизмерима с величиной потока при активированной диффузии жидкости через бездефектные образцы, то в рас-

чете размеров дефектов учитывалась разность этих потоков. В случае ПЭТФ величина потока при активированной диффузии через бездефектные образцы на два порядка ниже потока через образцы с отверстиями.

Таким образом, представляется возможным оценивать суммарную дефектность образцов полимерных материалов, если перенос низкомолекулярных жидкостей происходит в основном по механизму фазовой диффузии.

Анализ структурного механизма двумерной деформации различных полимерных мембран дал основание предполагать высокую структурочув-

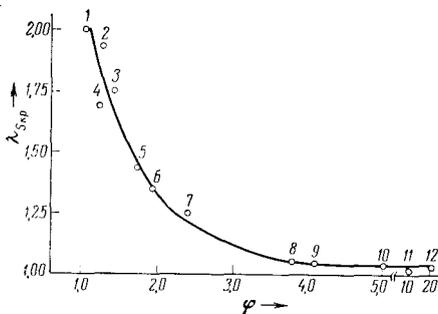


Рис. 1. Зависимость величины критической деформации от степени механической анизотропии полифторолефинов (20°). 1 — ФП-4 холоднотянутый закаленный; 2 — сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена; 3 — политрифторхлорэтилен; 4 — ФП-4 холоднотянутый незакаленный; 5 — ФП-4 строганный неориентированный (электроизоляционный); 6 — ФП-4, полученный радиационной полимеризацией, вальцованный; 7 — ФП-4 вальцованный; 8 — сополимер тетрафторэтилена и фторвинилидена; 9 — ФП-4, строганная лента; 10 — ФП-4 строганный ориентированный (электроизоляционный); 11, 12 — поливинилиденфторид

ствительность параметра $\lambda_{кр}$ для тех полимеров, у которых обнаруживается фазовая диффузия низкомолекулярных веществ при $\lambda_s \geq \lambda_{с кр}$. Для доказательства этого предположения была исследована проницаемость гептана через двумерно растянутые мембраны из политетрафторолефинов различного химического строения и различной технологии изготовления. В качестве количественной характеристики структуры исследованных материалов была выбрана степень механической анизотропии образцов $\varphi = \epsilon_1 / \epsilon_2$, где ϵ_1 и ϵ_2 — величины относительного удлинения при разрыве соответственно для образцов, вырезанных вдоль и поперек оси ориентации материала или в двух взаимноперпендикулярных направлениях.

Рассмотрение рис. 1⁽⁴⁾ позволяет утверждать, что значения критических двумерных деформаций полифторолефинов резко уменьшаются с увеличением степени анизотропии материала и при $\varphi > 3$ становятся практически постоянными; величина $\lambda_{с кр}$ является весьма структурочувствительным параметром.

Этот параметр можно рекомендовать для оценки технологической дефектности полимерных пленок и для расчета предельных двумерных деформаций герметичных изделий из пленочных материалов.

Полученные результаты дают право для следующего заключения. В области двумерных деформаций выше критических перенос низкомолекулярных жидкостей через напряженно-деформированные полимерные материалы осуществляются по различным механизмам: по механизму акти-

Таблица 2

Материал	Толщина обр., μ	I, г/см ² ·сек		Диаметр дефекта, μ		Материал	Толщина обр., μ	I, г/см ² ·сек		Диаметр дефекта, μ	
		обр. без отверстий	обр. с отверст.	эксперим.	расчетный			обр. без отверстий	обр. с отверст.	эксперим.	расчетный
ПЭНП	60	25,2	54	30	94	ПЭТФ	10	—	106	85	82
	60	29,6	62	40	99		10	—	115	95	87
	60	31,8	60	40	97		80	—	119	140	152
	60	28,0	63	40	100		80	—	198	150	148
	60	22,0	110	60	128		80	—	115	190	187

вированной диффузии для ПЭНП и по механизму фазовой диффузии — для фторопласта-4. Величина критической двумерной деформации, по-видимому, является весьма структурочувствительным параметром и зависит от степени механической анизотропии материала.

Нами показана возможность применения закона Пуазейля для расчета фазового потока жидкостей в полимерах и оценки суммарной дефектности образцов фторопластов.

Поступило
21 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. М а н и в, ДАН, 194, № 6, 1361 (1970). ² Сборн. Достижения в области технологии резин, под ред. Ю. С. Зуева, 1970. ³ В. Н. М а н и в, А. Н. Г р о м о в, Сборн. Машины и приборы для испытания материалов, М., 1968. ⁴ П. А. Р е б и н - д е р, Физико-химическая механика, М., 1958.