

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 678–419

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ФИЗИЧЕСКОГО МАЯТНИКА

© В. А. Титов, В. В. Акатьев¹

Статья поступила 19 ноября 2014 г.

Рассмотрено применение физического маятника для изучения изменения механических свойств слоя пленкообразователя при высыхании и полимеризации. Отличительная особенность аппаратной реализации заключается в том, что физический маятник опирается на полуцилиндр, катящийся по жестко зафиксированной плоскости. Исследуемый образец пленкообразователя располагали между этой плоскостью и опорным полуцилиндром. Обсужден полученный опытным путем статистический интегральный эффект потерь энергии катящегося цилиндра при периодическом силовом воздействии на исследуемую пленку в течение всего процесса образования твердого покрытия, включая улетучивание растворителя, начало полимеризации и полное ее завершение. Сделан вывод о чувствительности метода к составу пленкообразователя на разных этапах образования пленки. Предложены методические рекомендации по его применению при исследовании механоструктурных свойств пленкообразователей.

Ключевые слова: физический маятник; качания по пленке; добротность; пленкообразователь; полимеризация; вязкоупругость.

Образование покрытия из полимеризующегося пленкообразователя включает: улетучивание растворителя, начальный этап полимеризации в слое, полное завершение полимеризации с достижением определенной твердости пленки. В работе применяли метод физического маятника с существенным расширением его возможностей — не только для определения количественной меры твердости получившегося покрытия (например, по сравнению со стеклом), но и для наблюдения всех предшествующих этапов процесса — от жидкого состояния пленкообразователя до практически полного его затвердевания и образования пленки. В эксперименте исследовали пленки композиционных олиф. Алгоритм включал многократные измерения добротности колебательной системы при фиксированном интервале времени (от момента нанесения жидкого слоя) с последующей статистической обработкой данных.

Цель работы — измерение добротности колебательной системы с исследуемыми пленками и определение корреляций с механоструктурными свойствами пленок.

Техника эксперимента. Физический маятник состоял из однородного стержня длиной $L = 70$ см и мас-

сой $m_c = 60$ г с закрепленным на расстоянии $D = 65$ см от оси качания O грузом массой $m_1 = 100$ г (рис. 1). Вместо опорной призмы применяли опорный полуцилиндр C радиусом $a = 10$ мм, жестко связанный со стержнем. В зазоре F между плоской поверхностью твердой опоры P и полуцилиндром C размещали исследуемый образец S в виде полимеризующегося пленочного покрытия. Если сравнивать с воздушной средой в зазоре, то высыхающая и полимеризующаяся пленка вносила дополнительное затухание, меняющееся с течением времени t , отсчет которого начинался с момента нанесения покрытия. Отметим, что отрезки времени τ , необходимые для определения добротности физического маятника с образцом, составляли малую долю от времени t , т.е. выполнялось условие $\tau \ll t$ ($\tau \approx 5$ мин при t до 24 ч).

Использование опорного полуцилиндра C придает качаниям маятника некоторую особенность. Полуцилиндр катится по неподвижной опорной плоскости P , и положение точки O , оси качания маятника, изменяется. Однако при малых колебаниях амплитуда смещения оси полуцилиндра C (при отсутствии проскальзывания опорного цилиндра) не превышает 1,7 мм.

В каждом отдельном измерении амплитуда колебаний убывала по экспоненциальному закону. Непосредственно измеряли число N_c полных колебаний ма-

¹ Волгоградский государственный университет, г. Волгоград, Россия; e-mail: Detruanto@rambler.ru, dvn1977@list.ru

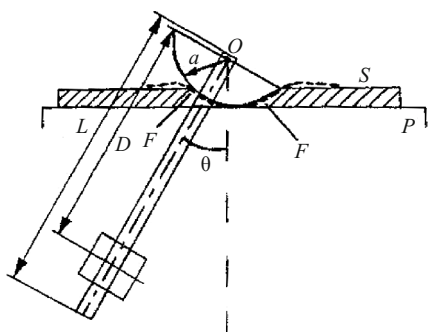


Рис. 1. Схема конструкции физического маятника и его положения на исследуемом образце

маятника до уменьшения амплитуды в e раз, а также время τ такого затухания. Добротность колебательной системы $Q = \pi N_e$. Поэтому далее считали, что непосредственно измеряемой величиной выступала именно добротность Q .

Измерение N_e проводили в автоматическом режиме с помощью фотодатчика с электронным счетчиком колебаний и таймера в течение 24 ч при комнатной температуре, нормальных атмосферном давлении и составе воздуха (без обогащения кислородом), без дополнительного обдува. Качания цилиндра по полимеризующей пленке — разрушающее испытание, поэтому каждое последующее измерение проводили на новом участке пленочного покрытия. Для этого использовали до десяти опорных плоскостей P , на которые в момент времени $t = 0$ наносили одинаковым способом исследуемые образцы композиционных олиф одного типа.

Полученные результаты и их обсуждение. Была принята следующая модель механического поведения пленки, содержащей пленкообразователь с растворителем: до улетучивания растворителя полимеризация не существенна, увеличивается концентрация мономера, механическое поведение сводится к повышению динамической вязкости жидкости η . После некоторого переходного этапа полимеризация демонстрирует наибольшую скорость, которая уменьшается со временем. Механические свойства отражают структурирование в среде пленкообразователя посредством сшивок, ветвлений. При этом наложение конкурирующих процессов обрыва цепей транспортных и стерических затруднений давало спектр характерных времен ретардации (замедлений, задержек), что обычно для пленкообразователей исследуемого типа [1, 2].

На экспериментальной зависимости $Q(t)$ можно выделить три этапа с переходами между ними (рис. 2): A , B , C . Улетучивание растворителя (этап A) продолжалось до времени t_1 . Этапы B и C длились в условиях структурирования, определяемого полимеризацией, в интервалах $t_2 - t_3$ и, соответственно, $t_4 - t_5$.

На этапе A пленкообразователь с растворителем хорошо смачивал поверхность цилиндра C , при качении которого увлекался первый, прилипший к нему,

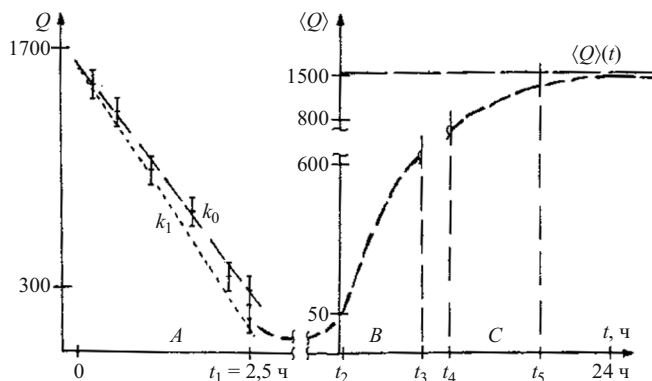


Рис. 2. Временная зависимость добротности Q физического маятника для исследуемой пленки композиционной олифы при улетучивании растворителя (на первом этапе A время одного измерения $\tau = 3 - 5$ мин, на этапах B и C время одного измерения $\tau = 3 - 6$ мин)

слой жидкости. При внутреннем трении импульс от катящегося цилиндра эффективно переносился в исследуемый жидкий пленкообразователь. Если считать, что сила сопротивления вязкой среды пропорциональна первой степени скорости, т.е. $|F_c| = bV(t)$, где b — величина, пропорциональная динамической вязкости жидкого слоя η , то среднюю мощность потерь за период колебания можно оценить так: $\langle P \rangle = bV_0^2/2$. Здесь V_0 — амплитуда скорости цилиндра относительно жидкости. По мере улетучивания растворителя — испарения его со свободной поверхности с убывающей скоростью, что фиксировали отдельным проводимым синхронно контролем массы пленки, уменьшение добротности колебательной системы Q происходило линейно (см. рис. 2): $Q = 2\pi|E/(P)T|$, где E — полная механическая энергия маятника, T — период колебаний. Условие $E = \text{const}$ соблюдалось в течение всего цикла измерений. Установка была снабжена приспособлением, позволявшим в начале измерения воспроизводить угол отклонения маятника с точностью $1/3$ градуса. По добротности Q как интегральному показателю можно судить о составах смесей, иными словами, метод маятника на этапе A обладает чувствительностью к составу жидкого пленкообразователя.

Многочисленные измерения Q при фиксированном t давали нормально распределенные отсчеты. При $t = 0$ величина Q при повторном измерении хорошо воспроизводилась.

Аппроксимацию начального участка A линейной функцией проводили по наиболее вероятным значениям $\langle Q \rangle$. Обозначив угловым коэффициентом прямой через k , при $t = t_1$ [на конце линейного участка функции $Q(t)$] рассчитывали доверительный интервал ΔQ . Два исследуемых образца с k_1 и k_0 считали различными, если $k_1 = k_0(1 \pm 2\Delta Q/\langle Q \rangle)$, где ΔQ — доверительный интервал, определенный с доверительной вероятностью α . Считая допустимым перекрытие гауссовых распределений в 4 %, можно задаться доверительной вероятностью 0,8. Тогда чувствительностью данного

маятникового метода на линейном этапе A по какому-либо компоненту смеси следует считать такое изменение этого компонента, которое изменяет угловой коэффициент на величину $\pm k_0 2\Delta Q / \langle Q \rangle$.

Качественные изменения в поведении пленки происходили при $t > t_2$ — этапы B и C . На этих этапах средняя мощность потерь $\langle P \rangle$ начинала убывать, а добротность Q — увеличиваться.

На поздних стадиях полимеризации (этап C и далее) новые участки пленки уже не прилипали к цилиндру, не происходило их разрыва, они подвергались раскатыванию. При этом на середину раскатанной площадки при угле отклонения $\theta \approx 10^\circ$ действует сила $1,03mg$, а на края — $0,97mg$, где mg — сила тяжести, действующая на маятник.

Отметим особенность метода маятника: время прохождения второй половины края раскатанной площадки испытываемого покрытия вдвое больше. Детализация процесса вязкоупругого деформирования [3] при периодическом воздействии катящегося цилиндра такого типа представляет отдельный интерес. В данной же работе обсуждается экспериментально полученный статистический интегральный эффект потерь.

Временная зависимость добротности колебательной системы $Q(t)$ на этапах B и C в координатах Y от t представляет собой два линейных участка (рис. 3). При этом $Y = -\ln[1 - Q(t)/Q_{\max}]$, где t — время полимеризации, Q_{\max} — индивидуальная постоянная пленки данного типа — величина добротности на высохшей пленке при $t > 24$ ч.

Угловые коэффициенты k прямых для участков B и C различны. Для выбранной рецептуры композиционной олифы они составляли 0,38 и 0,56 соответственно, что указывает на наличие двух характерных времен процесса полимеризации на интервале $t_1 - t_5$. Отметим, что коэффициенты k зависят от состава пленки.

Чувствительность метода на этапах B и C может быть определена аналогично тому, как это было сделано для этапа A . Различными следует считать такие изменения состава смеси, для которых угловой коэффициент k аппроксимирующих прямых в координатах Y и t изменяется на $\pm 2k\Delta Y / \langle Y \rangle$, где ΔY — доверительный интервал с доверительной вероятностью 0,8.

Экспоненциальный характер зависимости добротности Q измерительной колебательной системы от времени полимеризации согласуется с процессом, определяющим скорость структурирования в пленке, а именно, уменьшением концентрации (выработкой) ненасыщенных связей мономера. Скорость этого процесса пропорциональна начальному числу ненасыщенных связей. Пусть n — концентрация ненасыщенных связей, тогда можно записать дифференциальное уравнение $dn/dt = -\gamma n$, где γ — постоянная «распада» ненасыщенных связей при данных температуре, давлении и составе газовой среды над пленкой.

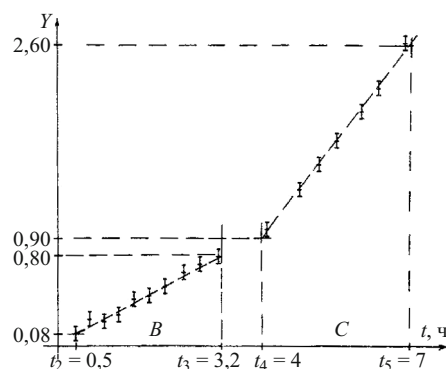


Рис. 3. Экспериментальная зависимость добротности $Q(t)$ колебательной системы с полимеризующейся пленкой композиционной олифы на этапах B и C , линеаризованная в координатах Y от t

В частности, окислительная полимеризация масел растительного происхождения инициируется органическими гидропероксидами, которые образуются при взаимодействии с кислородом воздуха. Определенная опытным путем (после статистической обработки) функция $\langle Q \rangle(t)$ несет информацию о наличии совокупности процессов, замедляющих выработку ненасыщенных связей и формирование конечной структуры. Для детализации механизма протекания процессов требуются дополняющие физико-химические методы исследования.

Таким образом, достоинством метода физического маятника следует считать возможность проведения сравнительных количественных исследований пленкообразователя при небольшом варьировании его состава с перекрытием широкого (от вязкого и вязкоупругого до упругого) диапазона поведения пленки. В частности, метод маятника можно предложить для определения качества исходного натурального сырья и его предварительной термообработки. Необходимость предварительного подбора массы маятника и адаптации к каждому конкретному пленкообразователю, а также этапам его высыхания может быть отнесена к недостаткам метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н., Шершенев В. А. Химия и физика полимеров. — М.: Высшая Школа, 1988. — 312 с.
2. Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Курс физики полимеров. — Л.: Химия, 1976. — 288 с.
3. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. — М.: Иностранная литература, 1963. — 485 с.

REFERENCES

1. Kuleznev V. N., Shershenev V. A. Khimiya i fizika polimerov [Polymer chemistry and physics]. — Moscow: Vysshaya shkola, 1988. — 312 p. [in Russian].
2. Bartenev G. M., Zelenev Yu. V. Kurs fiziki polimerov [Polymer physics course]. — Leningrad: Khimiya, 1976. — 288 p. [in Russian].
3. Ferry D. Viscoelastic properties of polymers. — Moscow: Inostrannaya literatura, 1963. — 485 p. [Russian translation].