

вания вполне приемлема. В течение длительного промежутка времени (5–6 час.) разность температур между калориметром и оболочкой поддерживалась постоянной в пределах  $\pm 0,001^\circ$ . Об изменении температуры калориметра в процессе опыта можно было судить по показаниям метастатического термометра, находящегося в оболочке, и медного термометра сопротивления, навитого на боковой поверхности полого цилиндра 4. Помимо этого, термометр сопротивления используется для автоматической записи кинетики тепловыделения на диагностической ленте потенциометра КСП-4. Принятая в работе схема записи кинетики тепловыделения приведена на рис. 3. Термовое значение калориметра определялось методом ввода электрической энергии в калориметр, которая определялась компенсационным методом. В обоих случаях при использовании метастатического термометра и термометра сопротивления получены воспроизводимые результаты ( $13 \pm 0,2$  кал/град;  $1120 \pm 15$  кал/ом), что позволило производить пересчет теплового значения калориметра, выраженного в калориях на ом в калории на градус и наоборот.

Результаты параллельных измерений равновесных значений теплот взаимодействия и, что особенно важно, кинетики тепловыделения показали достаточно надежную работу установки. Характер кривых в параллельных опытах практически одинаков. На рис. 4 в качестве иллюстрации приводятся типичные интегральные кривые тепловыделения и полученные из них дифференциальные кривые.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
25 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. З. Файнберг, Диссертация, 1970.
2. Б. Э. Геллер, Высокомолек. соед., 2, 1467, 1960; Т. В. Советлюгина, Р. И. Хоменко, Б. Э. Геллер, Высокомолек. соед., А14, 1655, 1972.
3. E. Balcerzyk, W. Kozlowski, G. Włodarski, Text. Res. J., 39, 666, 835, 1969.

УДК 541(64+183.12):539.3

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШАЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАКРОПОРИСТЫХ АИОНИТОВ

Н. С. Майзель, Т. П. Старостина, Н. Б. Галицкая,  
Т. Е. Бруцкус, Н. Г. Стебенева, М. А. Федцова

Исследована зависимость разрушающей нагрузки и деформации при разрушении пористых аионитов в зависимости от суммарного объема пор, среднеэффективного радиуса пор и степени поперечного сшивания. Показано, что с увеличением суммарного объема и среднеэффективного радиуса пор на порядок разрушающая нагрузка падает на 2 порядка, а деформация при разрушении уменьшается в 2 раза. Установлено, что уменьшение среднеэффективного радиуса пор до 60 Å способствует существенному росту разрушающих характеристик. На величину деформации при разрушении главным образом влияет размер среднеэффективного радиуса пор, степень поперечного сшивания. Таким образом, разрушающие характеристики достаточно чувствительны к изменению параметров структуры пористых аионитов.

Известно, что механическая прочность ионитов – весьма важная характеристика, обуславливающая срок их службы. Механические воздействия, испытываемые зернами ионитов в процессе ионного обмена (трение, давление, сжимающие и растягивающие усилия при изменении степени набухания), приводят к разрушению гранул [1]. Весьма важной поэтому является первичная оценка механических свойств ионитов и исследование связи этих свойств со структурными и технологическими факторами.

Задача данной работы – изучение механических свойств пористых аионитов в зависимости от их суммарного объема пор, среднеэффективного радиуса пор и степени поперечной сшивки.

Была разработана методика определения механических свойств пористых аионитов в гранульной форме при сжатии. Испытания проводили на реконструированном приборе типа «Поляни». Нагрузку при сжатии измеряли с помощью тензометрического датчика усилий, наклеенного на тонкую упругую пластину. Электрическая измерительная схема – мостовая. Упругая пластина находилась в средней части металлической балки, балка имела пять диапазонов нагрузки. Максимальная нагрузка – 10 кг. Переход от одного диапазона к другому осуществляли за счет смещения точки приложения нагрузки к балке \*.

\* Конструкция датчика нагрузок разработана И. В. Викторовым.

Гранулы устанавливали на реверсоре со специальными изготавленными давильниками. Точность измерения усилия  $\pm 1\%$  от максимального значения каждого предела. Запись усилия осуществляли с помощью КСП-4; деформацию при сжатии измеряли микроскопом МБС-1, жестко соединенным со станиной прибора, цена деления шкалы микроскопа 14,1 мкм. За время испытания производили 5–6 отсчетов изменения продольного диаметра гранул. Время отсчета фиксировали по секундомеру. Примененный способ измерения деформации позволяет повысить точность, так как при этом исключается влияние люфтов прибора и деформации датчика усилий.

Скорость деформации 0,1 мм/мин. Гранулы подбирали примерно одинакового диаметра  $d=0,59-0,63$  мм, что позволило в качестве сравнительной характеристики использовать нагрузку при разрушении  $P_r$ , кГ.

Относительную деформацию рассчитывали по формуле

$$\epsilon = \frac{d_n - d_t}{d_n} \cdot 100\%,$$

где  $d_n$  – начальный диаметр гранул;  $d_t$  – диаметр гранулы в направлении приложения усилия в отсчетный период времени. Разброс данных оценивали по величине среднего квадратического отклонения. Количество испытываемых гранул – 15–20.

Исследовали пористые аниониты АН-251, полученные гранульной сополимеризацией 2-метил-5-винилиридилина (МВП) с дивинилбензолом (ДВБ) в присутствии неполимеризующегося растворителя, в котором образующийся сополимер не набухает [2]. По окончании сополимеризации растворитель и незаполимеризовавшиеся продукты удаляли из гранул сополимера обработкой его острым паром. Различная пористость достигалась изменением количества и природы модифицирующего растворителя (алифатические углеводороды, высококипящая фракция бензина – БР-1), а также содержанием спивающего агента.

#### Характеристика сополимеров МВП с ДВБ

Образец, №	Содержание ДВБ **, вес. %	D ***	W, см <sup>3</sup> /г		$\bar{r}$ , Å
			эксперимент	вычислено	
1*	15	0,38	0,28	0,80	65
2	15	0,38	0,97	0,80	607
3	20	0,29	0,17	0,58	179
4	20	0,33	0,48	0,69	59
5	20	0,38	0,80	0,80	97
6	20	0,44	1,43	1,00	1360
7	20	0,50	1,83	1,22	1590
8	10	0,38	0,90	0,80	2740
9	15	0,38	0,97	0,80	607
10	20	0,38	0,80	0,80	97
11	30	0,38	0,80	0,80	54

\* Для образца 1 модифицирующий растворитель – БР-1, для остальных – *n*-гептан.

\*\* Содержание ДВБ, % от веса смеси МВП и ДВБ.

\*\*\* Объемная концентрация растворителя в исходной смеси

$D = \frac{\text{мл растворителя}}{\text{мл мономеров + мл растворителя}}$

Характеристика объектов исследования приведена в таблице.

Суммарный объем пор  $W$ , см<sup>3</sup>/г рассчитывали по результатам измерения кажущейся плотности  $\rho_a$ , г/см<sup>3</sup> в ртутном денситметре [3] и истинной плотности  $\rho_s$ , г/см<sup>3</sup> в пикнометре [4]

$$W = \left( \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s} \right).$$

Среднеэффективный радиус пор  $\bar{r}$ , Å оценивали, предполагая, что все поры в анионитах имеют цилиндрическую форму и, следовательно,

$$\bar{r} = \frac{2W}{\rho} \cdot 10^4,$$

где  $\rho$  – удельная поверхность анионита, м<sup>2</sup>/г. Удельную поверхность определяли по низкотемпературной сорбции азота (метод БЭТ [5]).

Теоретический суммарный объем пор рассчитывали, предполагая, что он должен быть равен сумме объемов модифицирующего растворителя, введенного при синтезе сополимера, и объема, освободившегося за счет перехода мономеров в более конденсированную фазу – сополимер. Полученный объем относили к грамму полимера.

На рис. 1 представлены диаграммы сжатия гранул сополимеров, полученных в присутствии различных растворителей (БР-1,  $\text{\textmu}$ -гептан). Характер кривых одинаковый. При переходе от бензина к  $\text{\textmu}$ -гептану суммарный объем пор и среднеэффективный радиус пор увеличиваются (таблица, образцы 1 и 2). Деформация, соответствующая разрушению  $\varepsilon_p$ , у обоих сополимеров имеет близкие значения;  $P_p$  у гранул сополимера, полученного в присутствии бензина, в 3 раза выше.

Эти данные свидетельствуют о том, что увеличение суммарного объема пор и среднеэффективного радиуса пор в указанных пределах влияет главным образом на прочностные характеристики.

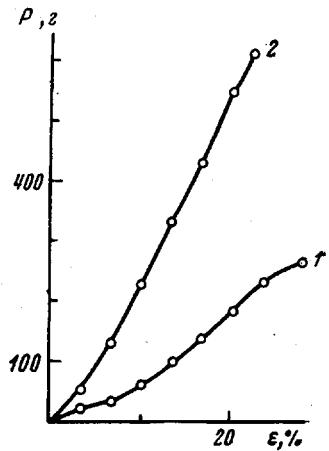


Рис. 1

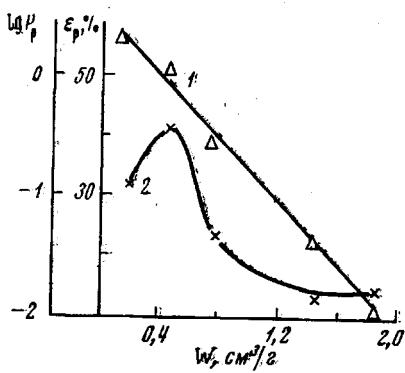


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы сжатия сополимера МВП с 15 вес.% ДВБ, модифицированных  $\mu$ -гептаном (1) и БР-1 (2)

Рис. 2. Зависимость разрушающих характеристик  $P_p$  (1) и  $\varepsilon_p$  (2) сополимеров от суммарного объема пор для сополимера с различным содержанием  $\mu$ -гептана

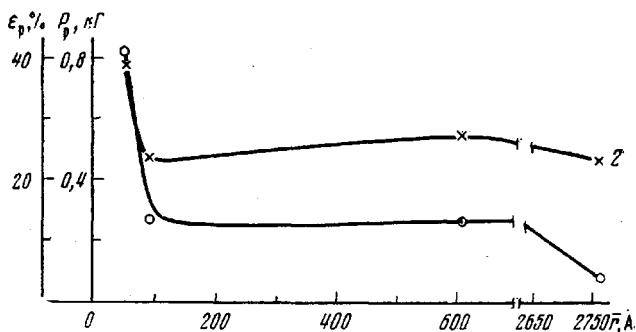


Рис. 3. Зависимость разрушающих характеристик  $P_p$  (1) и  $\varepsilon_p$  (2) сополимера от среднеэффективного радиуса пор для сополимеров с различным содержанием ДВБ

Интересно было проследить влияние на механические свойства гранул обоих указанных факторов, изменяя их в более широких пределах.

На рис. 2 представлены кривые зависимости  $\lg P_p$  и  $\varepsilon_p$  от суммарного объема пор, регулируемого концентрацией  $\mu$ -гептана в смеси мономеров (таблица, образцы 3–7).

Согласно полученным данным, с увеличением суммарного объема пор от 0,17 до 1,83 см<sup>3</sup>/г и среднеэффективного радиуса пор на порядок усилие при разрушении падает на 2 порядка, деформация при разрушении уменьшается в 2 раза. Максимум, по-видимому, обусловлен уменьшением среднеэффективного радиуса пор до 60 Å. В диапазоне изменения суммарного объема пор от 0,80 до 1,83 см<sup>3</sup>/г (т. е. в 2 раза)  $P_p$  также уменьшается на порядок. Можно предположить, что это обусловлено не только увеличением суммарного объема пор и среднеэффективного радиуса пор, но также и тем, что образование гранул в этом случае сопровождается их расширением.

нием. Об этом свидетельствует разница между теоретическим и экспериментальным значениями суммарного объема пор. Теоретическая пористость в 1,5 раза ниже экспериментальной (таблица, образцы 6 и 7). Расширение — это результат деформаций, происходящих под влиянием внутренних напряжений, возникающих в структуре в процессе ее формирования. Расширение сопровождается разрушением структуры, а следовательно, и падением прочности.

На рис. 3 представлены кривые зависимости  $P_p$  и  $\varepsilon_p$  от среднеэффективного радиуса пор для гранул сополимеров, синтезированных на основе МВП и различного количества ДВБ.

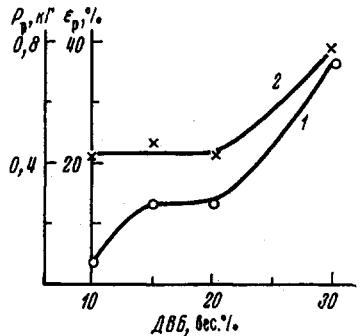


Рис. 4. Зависимость разрушающих характеристик  $P_p$  (1) и  $\varepsilon_p$  (2) сополимера от содержания ДВБ

При изменении содержания ДВБ в диапазоне 10–30 вес.% суммарный объем пор изменяется незначительно, между тем как среднеэффективный радиус пор понижается почти на 2 порядка (таблица, образцы 8–11). Уменьшение среднеэффективного радиуса пор означает более равномерное распределение их в объеме гранул и, следовательно, более равномерное распределение возникающих при деформации напряжений. Это обеспечивает условия, при которых деформационные возможности сополимера реализуются полнее. Возможно также, что последнее зависит и от толщины прослоек между порами, которые с уменьшением среднеэффективного радиуса пор становятся тоньше.

Из рис. 3 видно, что эффект увеличения  $P_p$  и  $\varepsilon_p$  проявляется особенно резко при уменьшении среднеэффективного радиуса пор до размера 60 Å. Можно считать, что увеличение  $\varepsilon_p$  является однозначным следствием уменьшения среднеэффективного радиуса пор. Действительно, изменение содержания ДВБ при этом от 10 до 30 вес.% приводит к образованию более густой и, следовательно, более жесткой, менее деформируемой сетки (рис. 4).

Наблюдаемый эффект роста разрушающих нагрузок может быть обусловлен не только уменьшением среднеэффективного радиуса пор, но также и увеличением содержания ДВБ, т. е. ростом степени поперечного сшивания и ростом эффективности межмолекулярного взаимодействия (рис. 4). Чем выше степень поперечного сшивания, тем больше вероятность сближения отдельных звеньев молекул на расстояние действия сил межмолекулярного взаимодействия.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разрушающие характеристики достаточно чувствительны к изменению пористости гранул и структуры сополимера.

Научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
5 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. S. Golden, J. Irving, Chem. Ind., 25, 837, 1972.
2. А. Б. Пашков, Н. Б. Галицкая, Е. И. Люстгартен, Ю. А. Копалкин, М. А. Жуков, сб. Химически активные полимеры и их применение, «Химия», 1969, стр. 34.
3. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935, стр. 397.
4. I. Seidl, J. Malinsky, Chem. průmysl., 13, 100, 1963.
5. Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков, ВНИИ новых проблем производства строительных материалов на базе тонкого измельчения, Научное сообщение № 29, Промстройиздат, 1957.