

чистого каучука не показывают максимумов на диаграммах  $I s^2 - s$  и  $I s^4 - R_{in}$ .

Как видно из приведенных данных, значения средних размеров частиц, рассчитанные по независимым методам Хоземана — Йорчеля и Плавника, неплохо совпадают. Увеличение средних размеров включений с повышением концентрации согласуется с возрастанием при этом большого периода. С другой стороны, в исследованном интервале времен вулканизации не обнаруживается заметного изменения размеров включений отверженного олигомера, хотя происходит существенное возрастание интенсивности малоуглового рассеяния. Одной из возможных причин этого может являться увеличение разности электронных плотностей матрицы и олигомерных включений, происходящее в процессе полимеризации ОЭА.

Таким образом, исследование показало, что размер включений дисперсной фазы и большой период, оцениваемые по МУР, не меняются в исследованном интервале времен вулканизации и существенно зависят от концентрации олигомера в исходной смеси.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
21 II 1977

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dontsov, E. F. Rossi, A. F. Martelly, F. Riva., Europ. Polymer J., 8, 351, 1972.
2. Ю. К. Оечинников, С. Н. Аркина, Т. Д. Мальчевская, Г. С. Маркова, А. А. Берлин, Н. Ф. Бакеев, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., А17, 613, 1975.
3. R. Hosemann, S. N. Bogchi, Direct Analysis of Diffraction by Matter, Amsterdam, 1962.
4. Г. М. Плавник, Ю. А. Кузин, Е. Н. Сыромолотов, Докл. АН СССР 182, 1114, 1968.

---

УДК 541(64+18)

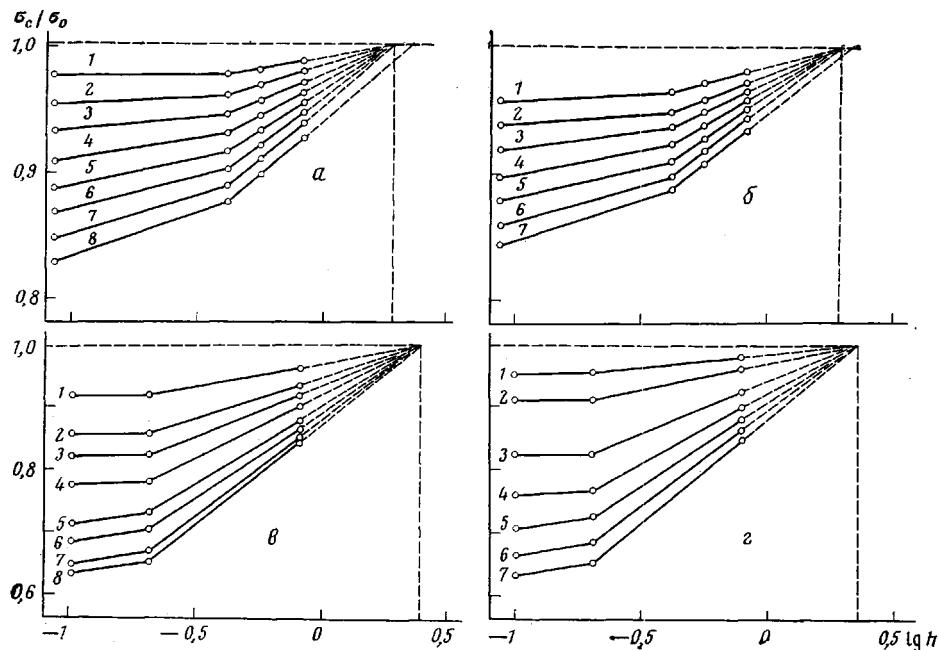
### ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ СРЕД ОТ ТОЛЩИНЫ ПОЛИМЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ

*Синевич Е. А., Рыжков А. А., Бакеев Н. Ф.*

Химически инактивные среды, не вызывающие заметного набухания ненапряженных полимеров, могут существенно влиять на их механические свойства. Показано, что в одних случаях это влияние может быть в значительной степени обусловлено пластификацией материала [1, 2]; в других случаях изменение механических свойств связано с эффектом Ребиндера, т. е. происходит в основном за счет адсорбционного понижения межфазной поверхностной энергии на границе полимер — среда [3]. Закономерности действия адсорбционно-активных жидких сред на полимеры описаны в ряде работ [4, 5]. Известно, что при увеличении толщины полимерных образцов (например, аморфного ПС и ПЭТФ) адсорбционный механизм действия сред (водных растворов нормальных жирных спиртов) сохраняется, так как изменение пределов вынужденной эластичности полимеров при переходе от одного гомолога к другому соответствует [4] правилу Люкло — Траубе для образцов всех исследованных толщин (0,1—0,8 мм). Однако эффективность действия сред при увеличении толщины образцов падает: отношение пределов вынужденной эластичности поли-

мера при растяжении в среде и на воздухе  $\sigma_c/\sigma_0$  возрастает. Данная работа посвящена изучению закономерностей влияния толщины образцов на эффективность действия адсорбционно-активных сред.

Исследовали аморфный (атактический) ПС с  $M_w=2 \cdot 10^5$  и аморфный ПЭТФ ( $[\eta]=0,29 \text{ дL/g}$  в трикрезоле при  $25^\circ$ ). Использовали неориентированные аморфные пленки ПЭТФ промышленного изготовления. Пленки ПС прессовали из расплава: материал нагревали до  $150^\circ$ , выдерживали при этой температуре под давлением 30 мин. и затем охлаждали со скоростью  $2,2 \text{ град/мин}$ . Механические испытания образцов — двухсторонних лопаток с размерами рабочей части  $10 \times 3 \text{ мм}$  для ПС и  $15 \times 3 \text{ мм}$  для ПЭТФ — проводили на динамометре «Инстрон» по методике, описанной в работе [3].



Влияние толщины образцов ПС (a, б) и ПЭТФ (c, d) на эффективность действия водных растворов пропилового (a), амилового (б), этилового (c), бутилового спиртов (d)

Концентрация растворов, моль/л: a: 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,6; 4 — 0,8; 5 — 1,0; 6 — 1,2; 7 — 1,4; 8 — 1,6; б: 1 — 0,04; 2 — 0,06; 3 — 0,08; 4 — 0,10; 5 — 0,12; 6 — 0,14; 7 — 0,16; в: 1 — 0,8; 2 — 1,4; 3 — 1,8; 4 — 2,4; 5 — 3,4; 6 — 4,0; 7 — 4,8; 8 — 5,2; г: 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3; 5 — 0,4; 6 — 0,5; 7 — 0,6

Анализ результатов, полученных при растяжении ПС в водно-спиртовых растворах [4], выявил новую закономерность действия адсорбционно-активных сред на полимер. Оказалось, что для растворов пропилового спирта разных концентраций графики зависимости  $\sigma_c/\sigma_0$  от толщины образца  $h$  в полулогарифмических координатах выражаются прямыми, пересекающимися при экстраполяции в одной точке — «полюсе» (рисунок a). При этом ордината полюса практически в точности соответствует значению  $\sigma_c/\sigma_0=1$ , т. е. нулевой эффективности действия среды. Таким образом, абсцисса полюса указывает на пороговую толщину  $h_p$  образцов, выше которой адсорбционно-активная жидкость не должна заметно влиять на величину предела вынужденной эластичности полимера при растяжении. Аналогичные зависимости получены для всех исследованных спиртов (от этилового до амилового). Обнаруженные закономерности оказались справедливыми также и для аморфного ПЭТФ (рисунок).

Величины пороговых толщин, полученные при растяжении ПС и ПЭТФ в водных растворах различных спиртов со скоростью  $5 \text{ мм/мин}$ , представлены в таблице.

Экспериментальная проверка подтвердила, что пороговая толщина действительно существует. В самом деле, при растяжении образцов ПС с толщинами 1,8–2,7 мм, примерно равными или превышающими пороговую (1,9 мм), в разбавленных водных растворах пропилового спирта предел вынужденной эластичности практически не изменяется по сравнению с испытаниями на воздухе.

Однако нельзя сказать, что образцы полимера после достижения пороговой толщины уже не подвержены действию сред. При растяжении таких образцов, так же как и в случае тонких, адсорбционно-активные жидкости вызывают образование микротрецчин. Так как предел вынужденной

Значения  $h_n$  для ПС и ПЭТФ

Активный компонент раствора — спирт	Пороговая толщина, мм		Активный компонент раствора — спирт	Пороговая толщина, мм	
	ПС	ПЭТФ		ПС	ПЭТФ
Этиловый	1,9	2,3	Бутиловый	1,9	2,2
Пропиловый	1,9	2,3	Амиловый	1,9	2,3

эластичности толстых образцов остается при этом неизменным, можно предполагать, что среды влияют не на весь объем, а лишь на поверхностные слои полимера, облегчая там образование и развитие трещин. Иными словами, прочность образца соответствует сумме прочностей поверхностного слоя, ослабленного трещинами, и внутренней части материала, сохранившей исходную прочность.

Используя это предположение, существование пороговой толщины материала можно объяснить следующим образом. При увеличении общей толщины материала потеря прочности поверхностными слоями под воздействием среды все в меньшей степени оказывается на механических свойствах образца: основная нагрузка при растяжении приходится на глубинные, не подверженные действию среды слои полимера, которые составляют все большую долю поперечного сечения образца. Начиная с пороговой толщины, поведение глубинных слоев и определяет, видимо, величину предела вынужденной эластичности всего образца. В этом случае наличие тонкой «шкурки» — растрескавшегося поверхностного слоя — не играет существенной роли, и предел вынужденной эластичности толстого образца при растяжении в адсорбционно-активной жидкой среде остается таким же, как и на воздухе.

Следует отметить, что не все графики зависимостей  $\sigma_c/\sigma_0 - \lg h$  сходятся в одной точке. Лишь те из них, которые соответствуют растяжению полимера в растворах спиртов, таких, когда хорошо выполняется правило Дюкло — Траубе, дают при экстраполяции полюс. Это указывает на связь пороговой толщины с закономерностями адсорбции активного компонента среды на полимере. Для более концентрированных растворов экстраполированные графики пересекают прямую  $\sigma_c/\sigma_0 = 1$  уже не в точке полюса, а при больших величинах  $h$ .

В ходе дальнейших экспериментов было обнаружено, что при уменьшении скорости растяжения на порядок (до 0,5 мм/мин) адсорбционная природа действия сред сохраняется: зависимости предела вынужденной эластичности ПС от концентрации растворов спирта для различных гомологов по-прежнему соответствуют правилу Дюкло — Траубе. При этом графики зависимости эффективности действия сред от толщины образцов оказались аналогичными приведенным на рисунке. Однако величины  $h_n$  увеличиваются по сравнению с полученными ранее для более высокой скорости растяжения. Относительно небольшой рост  $h_n$  для растворов пропилового спирта (вдвое) при значительном (примерно на порядок) увеличении времени достижения предела вынужденной эластичности пока-

зывает, что изменение  $h_n$  не связано непосредственно со скоростью проникновения среды в материал, т. е. глубина микротрещин, образовавшихся к моменту достижения предела вынужденной эластичности, и толщина ослабленной ими поверхностной «шкурки» определяется не только диффузионными процессами.

Видимо, большую роль здесь должны играть изменения в самом характере образования трещин. Действительно, при высоких скоростях растяжения ПЭТФ в среде на поверхности образца возникает множество коротких микротрещин. При снижении скорости растяжения число микротрещин падает, а длина их возрастает. Так, например, растяжение пленок аморфного ПЭТФ в муравьиной кислоте со скоростью 0,005 мм/мин приводит иногда к образованию шейки из единичной начальной трещины, хотя при более высоких скоростях образуется множество трещин серебра. Можно предполагать, что возрастание  $h_n$  при снижении скорости растяжения связано именно с увеличением толщины растрескавшейся «шкурки» и соответственно с уменьшением поперечного сечения сплошного материала глубинных слоев. Однако уменьшение количества трещин в «шкурке» делает ее способной выдерживать более высокие нагрузки, что эквивалентно уменьшению толщины «шкурки». Поскольку увеличение глубины трещин и уменьшение их количества изменяют прочность поверхностного слоя материала в противоположных направлениях, рост величины  $h_n$  при снижении скорости деформирования замедляется.

Таким образом, нами показано, что при растяжении полимера в адсорбционно-активной среде существует пороговая толщина, выше которой среды не изменяют механические свойства образцов. Пороговая толщина связана с глубиной проникновения трещин в полимер к моменту достижения предела вынужденной эластичности, а также с формой трещин и характером их распределения в полимере. Изменение скорости деформации, влияющее на процесс образования и развития трещин, приводит к изменению пороговой толщины образцов.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
21 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Kamboor, Macromolec. Rev., 7, 1, 1973.
2. Л. И. Надарейшвили, В. В. Ложбанидзе, Физ.-химич. мех. материалов, 1974, № 2. 67.
3. Е. А. Синевич, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 212, 1383, 1973.
4. А. А. Рыжков, Е. А. Синевич, Н. Н. Валиотти, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., Б18, 212, 1976.
5. А. Н. Тынный, Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред, «Наукова думка», 1975.

УДК 541.64:547.431

## ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА КАТИОННУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ПРОСТЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ

Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Энтелис С. Г.

При изучении катионной сополимеризации простых циклических эфиров — тетрагидрофурана (ТГФ) с окисью пропилена, эпихлоргидрином (ЭХГ) и нитратом глицидного спирта — в различных растворителях — четыреххлористом углероде, дихлорэтане (ДХЭ), нитробензоле — было показано, что с ростом диэлектрической постоянной системы скорость реакции и молекулярная масса продуктов уменьшаются. При этом было обнаружено также изменение состава и природы концевых групп образующихся сополимеров [1]. Полученные данные интерпретировали в предположе-