

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-

нии о сольватации активного центра полимеризации сомономерами и растворителем различной электронодонорной силы.

В настоящей работе представлены результаты, являющиеся дополнительным экспериментальным подтверждением предложенной ранее концепции о равновесной нуклеофильной сольватации растущего макрокатиона компонентами системы, конкурирующими между собой [2]. Изучение процесса сополимеризации ТГФ и ЭХГ проводили при 15° и равном соот-

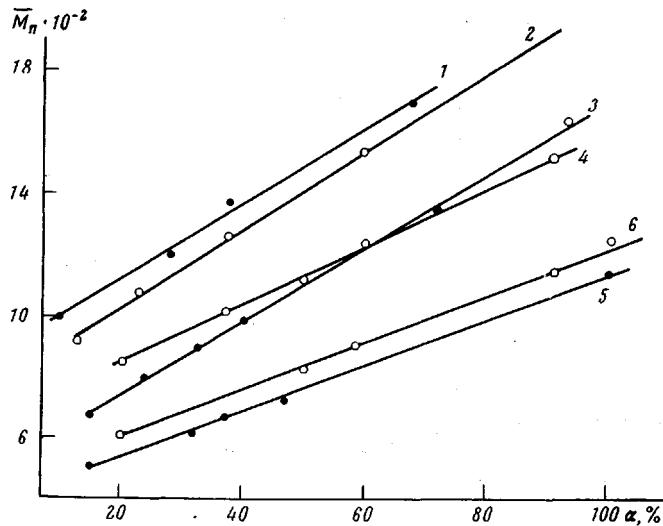


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость молекулярной массы сополимера ТГФ-ЭХГ от конверсии в ДХЭ (1, 3, 5) и CCl_4 (2, 4, 6); $\Sigma[M]_0 : \text{растворитель}$: 1 - 3,6; 2 - 5,0; 3 - 1,2; 4 - 2,0; 5 - 0,3; 6 - 0,7

Рис. 2. Состав сополимера ТГФ-ЭХГ в $\text{CCl}_4 \Sigma[M]_0 : \text{растворитель}$: 1 - 0,7; 2 - 2,0; 3 - 5,0

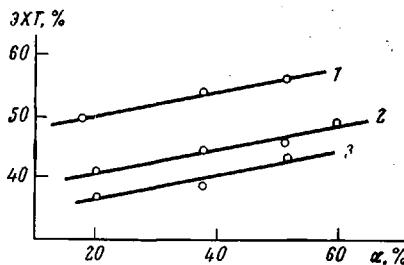
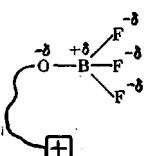


Рис. 2

ношении исходных концентраций катализатора и воды ($[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и различном соотношении начальных концентраций мономера и растворителя (ДХЭ и CCl_4). Исходные концентрации мономеров были равны между собой. Было установлено, что скорость реакции в CCl_4 при разных соотношениях смесь мономеров — растворитель всегда выше скорости процесса в ДХЭ. Свойства образующегося при этом сополимера также находятся в определенной зависимости от состава реакционной смеси. Измерение молекулярных масс полученных продуктов показало, что в ходе процесса \bar{M}_n растет. Как видно из рис. 1, для одного и того же растворителя \bar{M}_n тем выше, чем больше исходное соотношение $\Sigma(M)_0 : \text{растворитель}$. В данном случае с ростом концентрации мономеров увеличивается концентрация ТГФ (как наиболее основного мономера) в сольватной оболочке растущего макрокатиона. Сольватация активных центров полимеризации ТГФ ведет к ослаблению взаимодействия



разноименно заряженных концов циклического цвиттер-иона

[3], в результате чего передача BF_3 молекуле донора от анионного конца затрудняется и молекулярная масса возрастает.

Увеличение локальной концентрации ТГФ в сольватной оболочке активного центра должно приводить также к относительному обогащению сополимера ТГФ и, как следствие этого, увеличению содержания в нем двойных связей [3]. Анализ образцов полученных продуктов на содержание хлора, а также экспериментальные данные по определению ненасыщенности в сополимере подтверждают это предположение. Из рис. 2 видно, что для обоих растворителей с увеличением концентрации мономеров

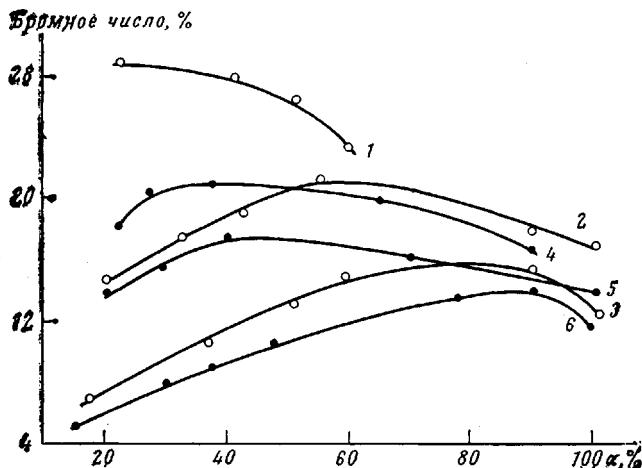


Рис. 3. Зависимость бромного числа сополимера ТГФ-ЭХГ от конверсии в CCl_4 (1-3) и ДХЭ (4-6); $\Sigma[M]_0$: [растворитель]: 1 - 5; 2 - 2,0; 3 - 0,7; 4 - 3,6; 5 - 1,2; 6 - 0,3

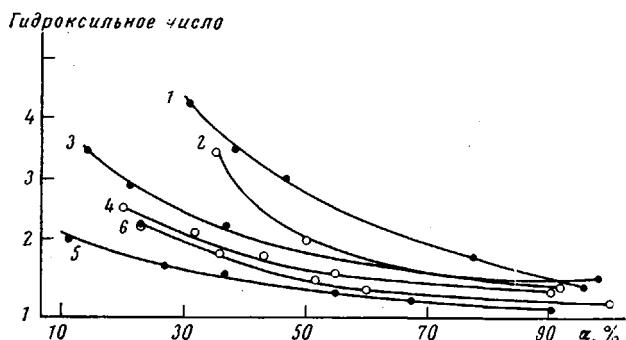


Рис. 4. Зависимость гидроксильного числа сополимера ТГФ-ЭХГ от конверсии в ДХЭ (1, 3, 5) и CCl_4 (2, 4, 6), $\Sigma[M]_0$: [растворитель]: 1 - 0,3; 2 - 0,7; 3 - 1,2; 4 - 2,0; 5 - 3,6; 6 - 5,0

сополимер обогащается ТГФ, и количество двойных связей в нем растет (рис. 3). Количество гидроксильных групп с ростом концентрации мономеров, наоборот, падает (рис. 4). Ранее нами было показано [4], что основное количество OH-групп в сополимере образуется за счет воды, находящейся в реакционной системе. С усилением сольватации активных центров нуклеофильным агентом (ТГФ) доступ ее к растущему макрокатиону затруднен. Следует отметить, что к концу процесса различие в содержании OH-групп в сополимере практически нивелируется, что и должно вы-

полняться для процессов с равным содержанием исходных количеств воды в реакционной смеси.

Таким образом, изучение влияния среды на сополимеризацию простых циклических эфиров, катализируемую BF_3 и его комплексами, показало, что в тех системах, где реагенты сильно нуклеофильны, основным фактором, определяющим скорость процесса, молекулярную массу и концевые группы продукта, является нуклеофильная сольватация активных центров полимеризации компонентами реакционной смеси, которая преобладает над сольватацией, зависящей от диэлектрических свойств системы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Гриневич, Д. Я. Россина, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Пласт. массы, 1975, № 8, 14.
2. Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, Д. Я. Россина, Т. В. Гриневич, Н. Г. Таганов, Р. А. Барыкина, Г. Н. Комратов, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A18, 1253, 1976.
3. S. G. Entelis, G. V. Korovina, Makromolek. Chem., 175, 1253, 1974.
4. Г. В. Коровина, Д. Я. Россина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A16, 1274, 1974.

УДК 541.64:539.3

О ДВУХ ВАРИАНТАХ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Розов И. А.

При -40° на образцах полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) (стандартных лопатках с длиной базы 25 мм, вырубленных из отпрессованных пластин толщиной 2 мм) наблюдались два варианта деформации при одностороннем растяжении на разрывной машине типа ZMGIT-500 со скоростью 50 мм/мин. Одновременно с визуальным наблюдением деформации образцов производилась запись диаграмм растяжения.

Первый вариант деформации – обычный для частично кристаллических полимеров. Соответствующая диаграмма растяжения, полученная на ПЭ с индексом расплава 0,2 г/10 мин и плотностью 0,9233 г/см³, приведена на рисунке, а (кривая 1); второй вариант – с образованием шейки второго порядка. Ему соответствует диаграмма растяжения, полученная, в частности, на ПЭ с индексом расплава 0,4 г/10 мин и плотностью 0,9202 г/см³, приведенная на рисунке; б (кривая 1). Вплоть до точки А обе кривые практически идентичны, и процесс деформации в обоих случаях одинаков; в области горизонтального плато происходит распространение шейки вдоль образца, затем при удлинении 200–400% на обеих кривых наблюдается подъем напряжения, соответствующий растяжению шейки как целого. После достижения максимума аналогия кривых нарушается. В первом случае напряжение падает до нуля – происходит разрыв образца; во втором – напряжение падает также резко, но не до нуля, а примерно до прежнего уровня. При этом на участке шейки образуется более узкая шейка второго порядка («вторая шейка»). При дальнейшем растяжении вторая шейка распространяется вдоль первой шейки, а на диаграмме растяжения наблюдается второе плато. Далее на диаграмме появляется третий подъем напряжения, соответствующий упругой деформации ориентированного образца, после чего наступает разрыв образца. Относительное удлинение при разрыве образцов с двумя шейками составляет примерно 500%, т. е. значительно превышает разрывное удлинение образцов