5. *М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. И. Сиднев, М. С. Акутин*, Высокомолек. соед., *3*, 602, 1961.
6. *H. C. Anderson*, J. Appl. Polimer. Sci., *22*, 484, 1962.
7. *D. P. Bishop, D. A. Smith*, Industr. and Engng Chem., *58*, 32, 1967.
8. *М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. С. Сиднев, М. С. Акутин*, Высокомолек. соед., *3*, 602, 1961.
9. *В. Д. Моисеев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. Б. Зенона, В. В. Гурьяненкова*, Пласт. массы, 1962, № 6, 11.
10. *В. В. Дудоров, М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников*. Пласт. массы, 1961, № 12, 3.
11. *Р. В. Кучер, А. А. Туровский, Л. В. Лукьяненко, Н. В. Дзумедзей*, Теорет. и эксперим. химия, 1976, № 1, 41.

УДК 541.64:539.3

ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Порчхидзе А. Д., Рудакова Т. Е., Моисеев Ю. В., Казанцева В. В., Аскадский А. А.

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что ползучесть полиарилата в воде и в водных растворах солей увеличивается по сравнению с ползучестью на воздухе вследствие объемной сорбции воды полимером. Изученный нами полиарилат Ф-2 растворяет при 25° 2,8% воды, причем одна часть сорбированной воды находится в микропорах, другая «истинно» растворена в полимере [2].

Было высказано предположение, что ползучесть полимера увеличивается пропорционально концентрации «истинно»растворенной воды в полимере. Интересно было проверить, соблюдается ли полученный эффект на другом полимере, растворяющем меньшее количество воды.

Исследовали пленки ПЭТФ толщиной 20±5 *мкм*, 35%-ной степени кристалличности. Испытания на ползучесть проводили на приборе, обеспечивающем поддержание постоянного напряжения во время эксперимента. Образец в виде пленки шириной 2 *мм* и рабочей длиной 22 *мм* укрепляли в рамку с зажимами и термостатировали в стеклянной ячейке с точностью ±0,2°. Деформацию образца регистрировали при помощи датчиков на потенциометре.

Поверхностную энергию на границе раздела полимер – среда ($\gamma_{п-ж}$) определяли по формуле Юнга

$$\gamma_{п-ж}=\gamma_{п-г}-\gamma_{ж-г}\cdot\cos\varphi, \qquad (1)$$

где $\gamma_{п-г}$ – поверхностная энергия на границе раздела ПЭТФ – воздух, равная 43 *эрг/см*^{2} [3], $\gamma_{ж-г}$ – поверхностная энергия на границе раздела жидкая среда – воздух [4], φ – экспериментально определяемый краевой угол смачивания.

На рисунке (*а*, *б*) представлены кривые ползучести ПЭТФ при постоянном напряжении на воздухе, в воде и в водных растворах KNO_2. Как и в случае полиарилата Ф-2 наблюдаются два эффекта: ниже некоторого критического напряжения ползучесть ПЭТФ пленок на воздухе и в водных растворах практически одинакова; выше критического напряжения ползучесть пленок ПЭТФ в водных средах выше, чем на воздухе, причем, тем выше, чем меньше концентрация соли в растворе.

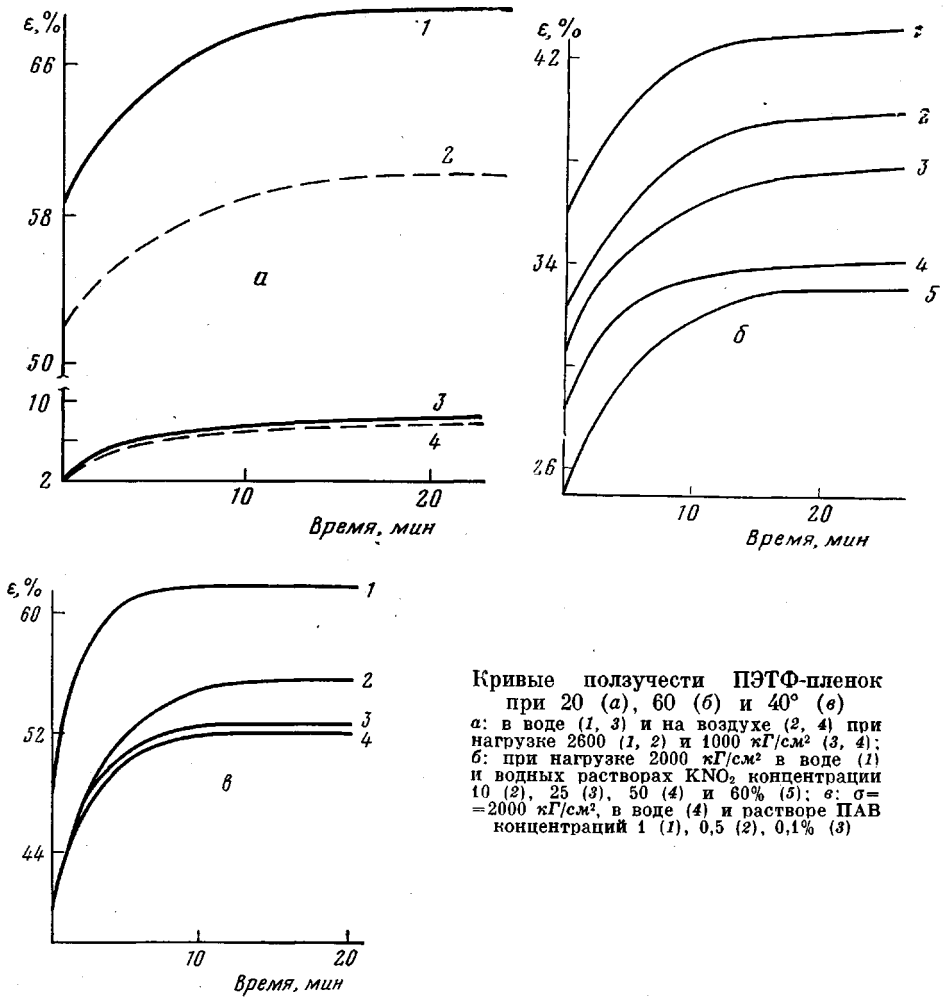
Кривые ползучести ПЭТФ так же, как и полиарилата в водных средах выше критического напряжения удовлетворительно описываются экспоненциальной функцией с одним временем релаксации

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_\infty\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\theta}\right)\right], \qquad (2)$$

где ε_∞ – равновесная деформация при $t\to\infty$, θ – время релаксации.

Значения θ для интервала температур 25 – 60° и концентраций KNO_2 10 – 60% практически не зависят от температуры и концентрации KNO_2.

В общем случае увеличение ползучести полимеров при контакте с жидкими средами обусловлено действием трех эффектов: адсорбционного, приводящего к понижению поверхностной энергии на границе раздела полимер — среда; абсорбционного, увеличивающего свободный объем системы полимер — среда и вызывающего уменьшение межмолекулярного взаимодействия; разрывом несущих химических связей в результате химической деструкции.



Кривые ползучести ПЭТФ-пленок при 20 (*а*), 60 (*б*) и 40° (*в*)

а: в воде (*1*, *3*) и на воздухе (*2*, *4*) при нагрузке 2600 (*1*, *2*) и 1000 *кГ/см*² (*3*, *4*); *б*: при нагрузке 2000 *кГ/см*² в воде (*1*) и водных растворах KNO_2 концентрации 10 (*2*), 25 (*3*), 50 (*4*) и 60% (*5*); *в*: σ=2000 *кГ/см*², в воде (*4*) и растворе ПАВ концентраций 1 (*1*), 0,5 (*2*), 0,1% (*3*)

Под действием воды гидролитическая деструкция ПЭТФ в отсутствии механического поля происходит медленно, например, константа распада сложноэфирных связей по закону случая при 25° $k=10^{-10}$ *мин*$^{-1}$ [5, 6]. При действии напряжения σ=2000 *кГ/см*² в течение 6 *час* в интервале температур 25 — 60° вискозиметрическим методом не было обнаружено изменения средневязкостной молекулярной массы. Таким образом, можно принять, что в условиях эксперимента химическая деструкция сложноэфирных связей ПЭТФ практически не происходит. Что касается двух других эффектов, то уменьшение ползучести пленок ПЭТФ с увеличением концентрации KNO_2 может быть объяснено как уменьшением $\gamma_{п-ж}$, так и ростом концентрации KNO_2 (уменьшением активности воды).

Концентрация KNO_2, %	10	25	50	60
$\gamma_{п-ж}$, *эрг/см*²	21,4	23,1	25,0	25,2

Если увеличение ползучести пленок ПЭТФ связано с понижением поверхностной энергии на границе раздела полимер — среда, то следует ожидать, что добавление небольших количеств ПАВ будет влиять на ползучесть.

На рисунке *в* представлены кривые ползучести ПЭТФ в воде и водных растворах ПАВ — натриевой соли додецилсульфата. Видно, что добавление ПАВ значительно увеличивает деформацию ползучести. Что касается абсорбционного эффекта, связанного с проникновением воды в полимер, то в данном случае он не играет существенной роли, поскольку растворимость воды в ПЭТФ, по данным работы [7], составляет 0,5%.

Добавление к полиарилату раствора ПАВ практически не влияет на величину деформации ползучести. Таким образом, мы показали, что количество сорбированной полимером воды оказывает влияние на причину увеличения деформации ползучести. При деформации ПЭТФ в водных средах причиной увеличения деформации ползучести являются адсорбционные процессы.

Институт химической физики
АН СССР

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

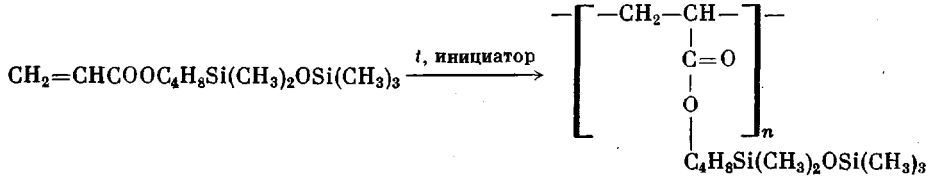
1. *Н. И. Тихонова, В. В. Казанцева, Г. Тейес-Акунья, Т. Е. Рудакова, А. А. Аскадский, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков*, Высокомолек. соед., *А20*, 1543, 1978.
2. *Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев, А. Д. Порчхидзе, В. В. Казанцева, А. А. Аскадский*, Высокомолек. соед., *А22*, 449, 1980.
3. *А. А. Берлин, В. Е. Басин*, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974, стр. 62.
4. Справочник химика, т. 3, «Химия», 1964, стр. 726.
5. *K. C. Golike, S. W. Zasoski*, J. Phys. Chem., *64*, 895, 1960.
6. *D. A. S. Ravens, J. M. Ward*, Trans. Faraday Soc., *57*, 150, 1961.
7. Справочник по пластическим массам, т. 2, «Химия», 1975, стр. 158.

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАМЕТИЛ(АКРИЛОКСИБУТИЛ)-ДИСИЛОКСАНА

Андрианов К. А., Волкова Л. М., Жданов А. А., Парсегова Е. П.

Цель настоящей работы — изучение радикальной полимеризации пентаметил(акрилоксибутил)дисилоксана (I). Образующиеся полимеры представляют определенный интерес: их можно отнести к классу «гребнеобразных», поскольку их макромолекулы содержат длинные боковые ответвления в каждом мономерном звене [1—3]



I получали взаимодействием диметилсилоксациклогексана с акриловой кислотой и триметилхлорсиланом или гексаметилдисилоксаном в присутствии H_2SO_4 и гидрохинона как ингибитора; т.кип. 103—110°/2 *тор*, n_D^{20} 1,4290, d_4^{20} 0,9061 *г/см*³. Пере-