

- дования полимеров / Под ред. Роговина З. А. М.: Мир, 1968. 375 с.
6. Рашман Д. В кн.: Методы исследования полимеров / Под ред. Аллена Г. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 354 с.
7. Higashimura T. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1976, v. 56, p. 71.
8. Higashimura T., Hishiro O. Polymer J., 1976, v. 9, № 1, p. 87.
9. Носонович А. А. Укр. хим. ж., 1975, т. 11, № 12, с. 1330.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
22.VI.1981

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРА

Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В.,
Фартунин В. И.

В работе [1] была исследована кинетика формирования элементарных контактов между частицами полимера в модельных условиях как в присутствии жидкой фазы, так и в ее отсутствие (сухое спекание). Было установлено, что присутствие дисперсионной среды по существу не влияет на механизм этого процесса, а только способствует его ускорению. Однако прочность пленок, сформованных в присутствии жидкой среды, была существенно выше, чем при сухом спекании [1, 2]. Аналогичные результаты были получены при повышении температуры пленкообразования в отсутствие жидкой среды [1, 2].

В соответствии с представлениями, развитыми Воюцким [3], увеличение прочности пленок, сформованных из дисперсий полимеров при повышенных температурах, можно объяснить увеличением скорости взаимодиффузии макромолекулы полимера, обеспечивающей монолитизацию объема полимера в зоне контакта между частицами дисперской фазы. Следовательно, роль температурного фактора в процессе формирования прочностных свойств пленок, полученных из дисперсий полимера, достаточно изучена, в то время как влияние дисперсионной среды на этот процесс не получило окончательного объяснения, что и явилось предметом данного исследования.

В качестве объекта исследования, как в работах [1, 2], был выбран частично омыленный сополимер винилацетата с винилхлоридом. Приготовление пленок из его дисперсий в *n*-парафинах и определение прочностных свойств этих пленок проводили так, как описано в работе [2]. При этом использовали четыре различных способа формования: I — сухое спекание при 120° в течение 30 мин, II — то же в присутствии диоктилфталата (ДОФ), III — то же в присутствии тетрадекана, IV — выделение из раствора в ацетоне при комнатной температуре.

Средний размер частиц в примененных дисперсиях составлял $\sim 10^{-4}$ м.

Как было показано в работе [2], частицы сополимера не набухают в тридекане и пентадекане при повышении температуры до 140°. Однако при вытяжке в этих средах пленок сополимера сформованных в указанных средах, наблюдали снижение предела вынужденной эластичности в 1,5—2 раза (рис. 1). Таким образом, несмотря на отсутствие признаков набухания частиц сополимера в *n*-парафинах, эти жидкости в процессе растяжения пленок облегчают деформирование сополимера.

В процессе пленкообразования на частицы сополимера действует лапласовское давление, обусловленное наличием кривизны поверхности полимер — воздух при сухом спекании и полимер — жидкость, жидкость — воз-

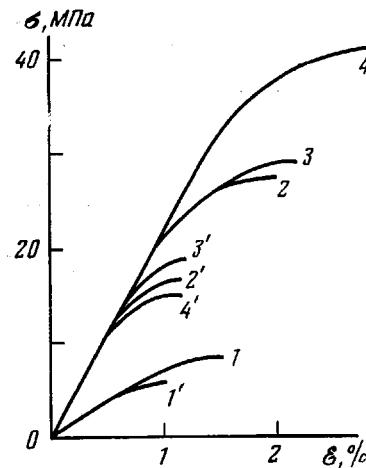


Рис. 1. Деформационные кривые растяжения пленок сополимера на воздухе (1–4) и в *n*-парафинах (1'–4'), полученных по различным режимам: I (1, 1'); II (2, 2'); III (3, 3'); IV (4, 4')

дух при формировании пленок в присутствии *n*-парафинов. Вследствие этого в зоне контакта материала частицы находятся в сложно-напряженном состоянии. Существует ряд работ, в которых показано, что растягивающее напряжение может вызвать набухание полимера в жидкостях, в обычных условиях с ним не взаимодействующих [4–6]. Этот эффект проявляется так же, как и в данном случае в снижении предела вынужденной эластичности при вытяжке полимеров в этих средах. Экспериментальные данные, приведенные в цитируемых работах, относятся к полимерным стеклам, хотя аналогичные данные были получены и при растяжении резин, находящихся в процессе вытяжки в высокоэластическом состоянии [7]. При формировании пленок сополимера из его дисперсий в *n*-парафинах образцы прогревали при 120°, т. е. при температуре существенно выше его температуры стеклования ($T_c=70^\circ$). Можно предположить, что величина лапласовского давления, действующего на частицы сополимера в процессе пленкообразования, достаточна для обеспечения локального набухания сополимера в области контакта между частицами. В этом случае, так же как и при повышении температуры пленкообразования, увеличится скорость взаимодиффузии макромолекул сополимера, что обеспечит упрочнение контактов и ускорение процесса их формирования, обнаруженное в работах [1, 2].

В качестве иллюстрации к вышесказанному на рис. 2 приведены микрофотографии области контактов между частицами в пленках, полученных по различным описанным выше способам. На микрофотографиях пленок, полученных из дисперсий сополимера (рис. 2, а–в), отчетливо видна граница между частицами сополимера. При этом следует отметить, что при получении пленок сухим спеканием пограничная область имеет наименьшие размеры, а при сухом спекании в присутствии ДОФ – наибольшие. При спекании в присутствии тетрадекана ее ширина имеет промежуточное значение. Представляет несомненный интерес тот факт, что ширина пограничной области Δ коррелирует с величиной прочности σ пленок при эквивалентных температурах, т. е. температурах, равно отстоящих от температур стеклования. Сопоставление значений σ , Δ и пористости d пленок, полученных по различным указанным выше способам, дано в таблице, причем значения σ приведены для эквивалентных температур и пересчитаны с учетом пористости образцов.

Поскольку известно, что ДОФ является молекулярным пластификатором для сополимера (T_c сополимера линейно снижается с увеличением содержания ДОФ в системе), то причина повышения прочности пленок, полученных в его присутствии, заключается в скорости взаимодиффузии макромолекул сополимера в области контакта между частицами [3]. По-видимому, то же самое происходит при формировании пленок в присутствии тетрадекана с той лишь разницей, что процесс пластификации сополимера *n*-парафином локализован областью действия контактных напряжений. Поскольку размеры молекул тетрадекана существенно меньше, чем ДОФ, то и пластифицирующий эффект, вызванный этим *n*-парафином, выражен слабее, чем в случае ДОФ. Поэтому количество сополимера, вовлекаемое в процесс взаимодиффузии в области контакта между частицами, будет существенно меньше в присутствии тетрадекана, чем в при-

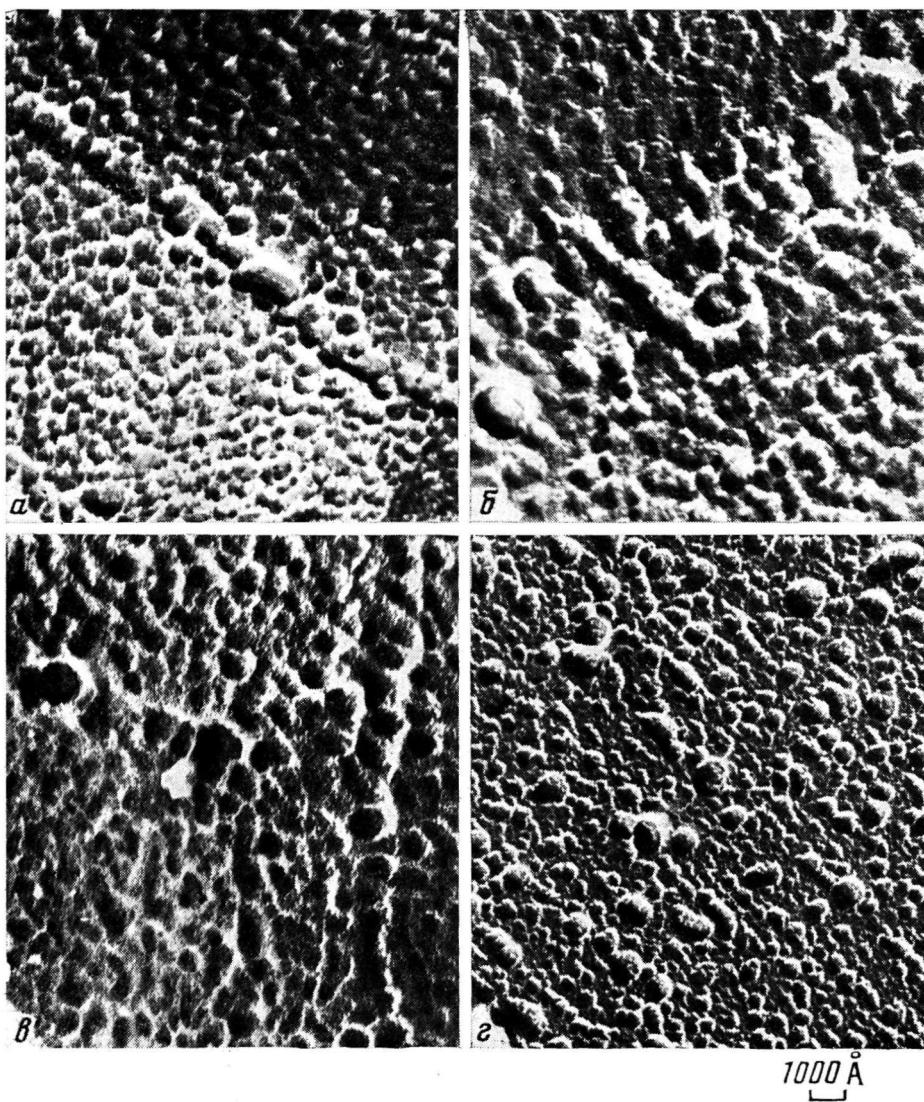


Рис. 2. Микрофотографии реплик с поверхности пленок, полученных по различным способам: I (a), II (b), III (c), IV (d) ($\times 45\,000$)

существии ДОФ, но больше, чем при сухом спекании (таблица). Подтверждением этому служит также и характер разрушения пленок при растяжении. Пленки сополимера, полученные из раствора и в присутствии ДОФ, имеют одинаковый характер разрушения — образование микротрещин и постепенное прорастание их через сечение образца. Процесс разрушения пленок, полученных сухим спеканием, а также в присутствии тетрадекана проходит через стадию образования тяжей в местах контакта между час-

Свойства пленок сополимера, сформованных различными методами

Способ формования пленки	d , %	σ , МПа	d , Å
I	36,0	7,5	900
II	10,5	30	4000
III	16,0	22	1300
IV	0	28	—

тицами и последующего их разрушения. Первый случай характерен для разрушения сплошных тел, второй — для разрушения дисперсных структур [8]. Следовательно, в случае формования пленок из дисперсий сополимера в тетрадекане пластификация материала происходит только в области действия контактных напряжений и не распространяется на всю поверхность частиц, как в случае получения пленок в присутствии ДОФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с.
2. Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2715.
3. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М. Гос. изд-во научно-техн. лит., 1960, с. 244.
4. Kambour R. P. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, № 1, p. 310.
5. Gent A. N. J. Mater. Sci., 1970, v. 5, № 11, p. 925.
6. Okamoto H., Ohd Y. Polimer, 1980, v. 21, № 8, p. 859.
7. Трилор Л. Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973, с. 238.
8. Бабак В. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: Ин-т физической химии АН СССР, 1974, 20 с.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию
29.VI.1981

УДК 541.64:537:547.1'128

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТМЕТИЛДИЭТОКСИМЕТИЛСИЛАНА

Зытнер Я. Д., Лебедкина О. Е., Островидова Г. У.,
Макаров К. А.

В процессе электрохимически инициированной полимеризации электролит не только определяет электропроводность раствора, но может также принимать участие в электрохимической реакции образования активных центров и влиять на все стадии процесса полимеризации [1]. Однако влияние электролита на образование полимера на поверхности электрода в процессе электрохимически инициированной полимеризации недостаточно изучено, а исследование этого вопроса представляет теоретическое и практическое значение для получения полимерных покрытий.

В настоящей работе исследовано влияние перхлоратов щелочных металлов на процесс получения полимерной пленки, образующейся в результате электрохимически инициированной полимеризации метакрилатметилдиэтоксиметилсилина (30 об. %).

В качестве растворителя применяли ДМФ (70 об. %). Мономер и растворитель очищали от следов воды известными способами, а затем перегоняли под вакуумом [2]. Соли марки х. ч. тщательно сушили перед приготовлением растворов.

Измерения проводили при постоянном потенциале на потенциостате П-5827 с использованием трехэлектродной ячейки в атмосфере аргона при 25°. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод типа ЭВЛ-1МЗ. Рабочий электрод изготавливали из алюминиевой пластины ($S=10^{-4}$ м²), а противоэлектрод — из платиновой проволоки.

При включении постоянного потенциала величина плотности тока резко возрастает и достигает начального значения i_0 при котором на электроде протекает электрохимическая реакция образования активных центров полимеризации. Затем величина плотности тока начинает уменьшаться