

5. Курземиекс А. Х., Олдырев П. П., Тамуж В. П., Димитриенко И. П. Механика композитных материалов, 1981, № 5, с. 918.  
 6. Каргин В. А. Коллоидные системы и растворы полимеров. Избранные труды. М.: Наука, 1978. 330 с.  
 7. Цилипогтина М. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1982. 405 с.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
6.XII.1982

УДК 541.64:539.3:547.26

## ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИАРИЛАТА В СПИРТАХ

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

В предыдущих работах [1, 2] была исследована ползучесть аморфного полимера полиарилата (ПА) Ф-2 в воде и в водных растворах электролитов. Было установлено, что выше некоторой нагрузки (20–30 МПа) ползучесть ПА Ф-2 в воде больше, чем при аналогичных условиях на воздухе. Увеличение ползучести связано с сорбцией воды полимером, что, с одной стороны, уменьшает межмолекулярное взаимодействие, а с другой – увеличивает свободный объем системы полимер – сорбат. Зависимость предельной вынужденно-эластической деформации от содержания воды в полимере была объяснена в рамках теории свободного объема. Если диффузия воды в ПА Ф-2 протекает гораздо быстрее, чем развитие вынужденно-эластической деформации, кривые ползучести полимера можно описать на начальном отрезке при различных напряжениях и температурах экспоненциальной функцией с одним временем релаксации.

Интересно было исследовать ползучесть ПА Ф-2 в условиях, когда скорость диффузии жидкой среды соизмерима со скоростью деформации ползучести. Это может быть достигнуто либо увеличением толщины пленки, либо использованием жидкостей, молекулы которых имеют большие размеры, чем молекула воды. Нами был выбран второй путь. В качестве жидких сред использовали спирты: метиловый, этиловый и *n*-пропиловый.

Исследовали пленку ПА Ф-2 толщиной  $45 \pm 3$  мкм. Ползучесть ПА Ф-2 в спиртах изучали аналогично тому, как описано в работе [1]. Сорбцию паров спиртов исследовали на весах Мак-Бена со спиралью чувствительностью 0,5 мг/мм. Коэффициент взаимодиффузии  $D_V$  рассчитывали по уравнению [3]

$$\frac{\Phi_c}{\Phi_{c\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_V \pi^2 t}{l^2}\right), \quad (1)$$

где  $\Phi_c$  и  $\Phi_{c\infty}$  – объемная доля низкомолекулярного вещества, сорбированного пленкой полимера толщиной  $l$  в момент времени  $t$  и в состоянии сорбционного равновесия.

На рис. 1 приведены типичные изотермы сорбции, которые можно приближенно описать уравнением

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln \varphi_c + (1 - \varphi_c) \quad (2)$$

На рис. 2 представлены зависимости  $D_V$  от  $\varphi_c$ .

Коэффициент диффузии значительно возрастает с увеличением объемной доли сорбата в полимере, зависимость описывается уравнением

$$D_V = D_V^0 e^{a\varphi_c},$$

где  $D_V^0$  – коэффициент диффузии при  $\varphi_c \rightarrow 0$ ;  $a$  – постоянная, равная  $11 \pm 1$ .

Спирты (подобно воде) являются физически активными средами, которые не вызывают распада химически нестабильных связей в полимере. Об этом свидетельствует отсутствие изменений ММ в ходе процесса ползучести ПА Ф-2 в спиртах.

На рис. 3 приведены типичные кривые ползучести ПА Ф-2 в разных спиртах. Сравнение сорбционных кривых с кривыми ползучести в анало-

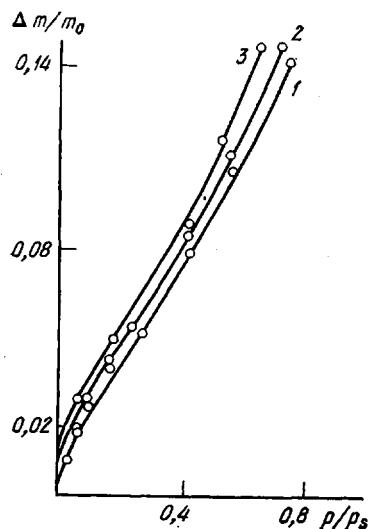


Рис. 1

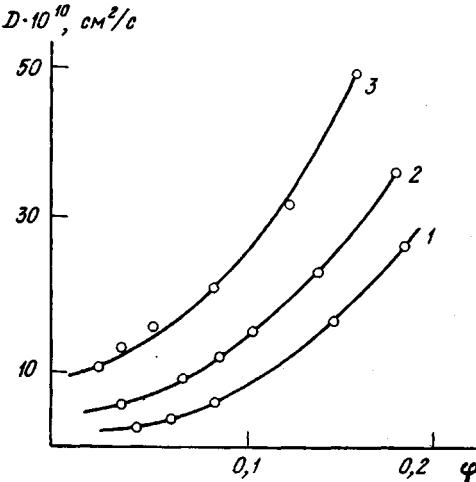


Рис. 2

Рис. 1. Изотерма сорбции ПА Ф-2 в среде этанола при 40 (1), 50 (2) и 60° (3)

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от объемной доли этанола в системе при 40 (1), 50 (2) и 60° (3)

Рис. 3. Кривые ползучести ПА Ф-2 в метаноле (1), этаноле (2), *n*-пропаноле (3), *n*-бутаноле (4) при 40° и σ=20 МПа

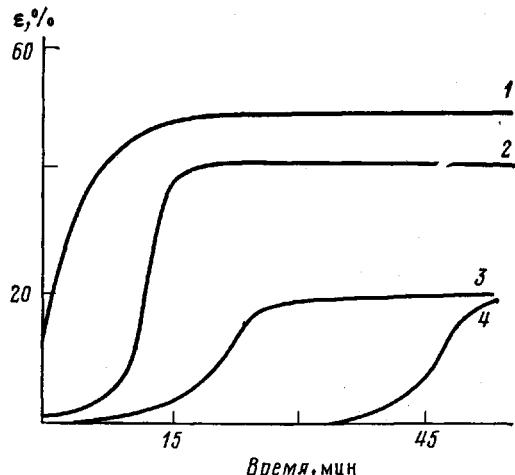


Рис. 3

гических средах показывает, что выход последних на стационарный участок (установившаяся ползучесть) совпадает со временем насыщения пленки спиртом. Это является косвенным подтверждением того, что процессы сорбции играют доминирующую роль в развитии деформации ПА Ф-2 в спиртах. Таким образом, в данном случае наблюдается диффузионно-контролируемая ползучесть, когда скорость диффузии спирта в полимере и скорость деформации ползучести являются величинами одного порядка. В работе [2] было получено общее уравнение, описывающее изменение равновесной деформации ползучести от времени и содержания сорбата в полимере в условиях отсутствия диффузионных ограничений

$$\varepsilon_{\infty} = \varepsilon_{\infty}^0 \exp \{B\beta[\varphi_{c\infty}(1+m\sigma) - \varphi_{\infty}]\}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{\infty}^0$  — равновесная деформация полимера в данных условиях на воздухе,  $B$  — параметр, не зависящий от концентрации сорбата в полимере и температуры,  $\beta = f_c - f_n$  ( $f_c$  и  $f_n$  — доли свободных объемов сорбата и полимера соответственно),  $m$  — константа,  $\varphi_{\infty}$  — объемная доля микропор в полимере.

Анализ экспериментальных данных показал, что кривые ползучести ПА Ф-2 в спиртах при различных напряжениях и температурах до выхода на участок установившейся ползучести удовлетворительно описываются

экспоненциальной функцией с одним временем запаздывания. Для метанола при  $\sigma=20$  МПа и температурах 20 и  $40^\circ$   $\theta$  соответственно равно  $2,4 \pm 0,2$  и  $2,7 \pm 0,3$  мин. Для этанола при  $\sigma=20-40$  МПа и в диапазоне температур 20–60°  $\theta$  практически не изменяется и составляет  $1,9 \pm 0,4$  мин. Для *n*-пропанола при  $\sigma=20$  МПа и температурах 40 и  $60^\circ$  значения  $\theta$  составляют соответственно  $2,3 \pm 0,3$  и  $1,7 \pm 0,2$  мин. Тогда из уравнения (3) с учетом того, что зависимость  $\varphi_c(t)$  описывается уравнением (1), вытекает общее выражение для ползучести пленок ПА Ф-2 в спиртах

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty \exp \left\{ B\beta \left[ \varphi_{c_\infty} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \frac{D_V \pi^2 t}{l^2} \right) (1 + m\sigma) - \varphi_p \right] \right\} \left[ \left( 1 - \exp - \frac{t}{\theta} \right) \right]$$

Это уравнение позволяет определить значение  $B\beta$  при разных температурах в предположении, что величина  $D_V$  незначительно изменяется с напряжением  $\sigma$ .

Так, например, рассчитанные графическим путем значения  $B\beta$  для этанола при  $\sigma=20$  МПа и температурах 20 и  $40^\circ$  равны  $33 \pm 2$  и  $18 \pm 2$  соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тихонова Н. И., Казанцева В. В., Тейес-Акунья Г., Рудакова Т. Е., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1543.
2. Рудакова Т. Е., Муссеев Ю. В., Порчидзе А. Д., Казанцева В. В., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 449.
3. Роджерс К. В кни: «Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений». М.: Мир, 1968, с. 229.

Кутаисский политехнический институт  
им. Н. И. Мусхелишвили

Поступила в редакцию  
6.XII.1982

Институт химической физики  
АН СССР

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
АН СССР

УДК 541(64+24):542.954

## ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ТРЕХМЕРНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Тер-Геворкян А.Э., Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В.*

В работах [1, 2] представлены результаты исследования продуктов нестехиометрической сополиконденсации би- и трифункциональных сомономеров типа А–А и А<sup>†</sup>А с интермономером В–В, причем реакция про-  
А

текала только между группами А и В. Варьирование доли трифункционального компонента позволило получить разветвленные полимеры с различной длиной ветвей, выбор же нестехиометрического соотношения функциональных групп обусловлен целью получить растворимые продукты.

Исследование модельных разветвленных полимеров показало, что экспериментальные значения молекулярно-массовых параметров и фракционного состава сополимера достаточно хорошо согласуются с теоретическими в случае «коротких» ветвей, т. е. при относительно большом содержании трифункционального компонента. В случае же «длинных» ветвей наблюдали резкое отличие. Отмечалось, что расхождения могут быть обусловлены и кинетическими причинами.

Настоящая работа предпринята с целью выяснения влияния кинетических параметров процесса сополиконденсации на состав образующегося сополимера.