

40–70°. От раствора отгоняли бензол и петролейный эфир, получая непрореагировавший ГХФ, который далее высушивали в вакууме, определяли состав методом ЯМР-<sup>31</sup>Р-спектроскопии и подвергали полимеризации в чистом виде и в смеси с исходным ГХФ.

Состав смеси возвратного ГХФ определяли методом ЯМР-<sup>31</sup>Р-спектроскопии. ЯМР-<sup>31</sup>Р-спектры были сняты на приборе «Bruker HX-90», рабочая частота 36,43 МГц для растворов в бензоле с использованием 85%-ной фосфорной кислоты в качестве внешнего эталона.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976, 563 с.
2. Киреев В. В., Митропольская Г. И. А. с. 697529 (СССР). Опубл. в Б. И. 1979, № 42.
3. Митропольская Г. И. Диссертация на соискание уч. ст. канд. химич. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1979, 136 с.
4. Киреев В. В., Коршак В. В., Митропольская Г. И., Сулковски В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 24, № 1, с. 100.
5. Allen G., Lewis C. J., Todd S. M. Polymer, 1970, v. 11, № 1, p. 31.
6. Allcock H. R., Gardner J. E., Smeltz K. M. Macromolecules, 1975, v. 8, № 1, p. 36.
7. Reynard K. A., Gerber A. H. Pat. 4139598 / (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1976, v. 76, 69799.
8. Colclough R. O., Gee G. J. Polymer Sci., 1968, v. 16, № 11, p. 3639.
9. Живухин С. М., Киреев В. В., Попилин В. П., Колесников Г. С. Ж. неорганич. хими, 1970, т. 15, № 5, с. 1229.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева  
Институт полимеров Польской АН, Забже

Поступила в редакцию  
3.XI.1980

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕД НА СТОЙКОСТЬ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ К ДЕЙСТВИЮ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Баринов В. Ю.

Эксплуатация изделий из полимерных материалов происходит, как правило, при совместном действии механических нагрузок и активных сред. В процессе растяжения полимеров в жидкой среде величина напряжения меньше, чем после такой же деформации на воздухе [1]. Известно, что степень уменьшения растягивающего напряжения пропорциональна содержанию в полимере сорбированной жидкости [2]. Однако количественное описание влияния степени набухания на напряжение в образце при вытяжке отсутствует.

Настоящая работа посвящена изучению влияния объемного содержания физически активной жидкости на стойкость кристаллизующихся полимеров к действию механических нагрузок при растяжении до малых относительных деформаций.

В качестве объектов исследования использовали кристаллизующиеся полимеры: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и ПП. Образцы получали при формировании из расплава. Степень кристалличности  $\chi$  ПЭ и ПП определяли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20 по методике, описанной в работе [3]. Для исследуемых образцов получены следующие значения  $\chi$ : 0,29 (ПЭНП), 0,60 (ПЭВП), 0,65 (ПП). В работе использовали физически активные к исследуемым полимерам полярные и неполярные среды: ацетон, хлороформ, диоксан, дихлорэтан, бензол, четыреххлористый углерод. Низкомолекулярные вещества выбраны таким образом, чтобы равновесные значения степени набухания полимеров в них значительно отличались. Перед проведением механических испытаний образцы выдер-

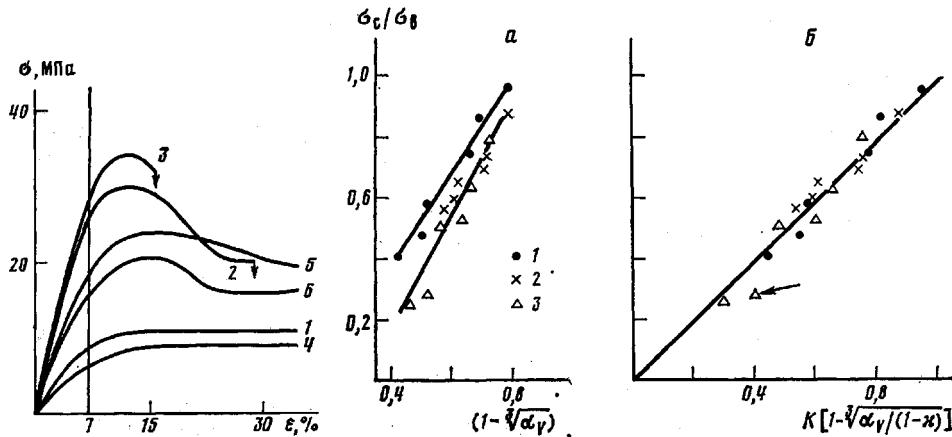


Рис. 1. Диаграммы растяжения ПЭНП (1, 4), ПЭВН (2, 5) и ПП (3, 6) на воздухе (1–3) и в дихлорэтане (4–6)

Рис. 2. Зависимость величины  $\sigma_c/\sigma_a$  от  $(1 - \sqrt[3]{\alpha_v})$  (а) и от  $K [1 - \sqrt[3]{\alpha_v} / (1 - \kappa)]$  (б) при растяжении ПЭНП (1), ПЭВП (2) и ПП (3) до относительной деформации 7%

живали в жидкости 70 ч. Деформирование на воздухе и в средах проводили на разрывной машине МР-500.

При избранных условиях вытяжки (скорость  $3,7 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, 287 К) деформационные кривые исследуемых полимеров существенно отличаются (рис. 1). При растяжении ПЭНП максимум на деформационной кривой (предел текучести) отсутствует, а относительная деформация  $\varepsilon$  разрушения достигает нескольких сотен процентов. В процессе вытяжки ПЭВП и ПП предел текучести четко выражен, однако в первом случае разрушение на воздухе происходит после образования шейки, а во втором – непосредственно после достижения максимума на деформационной кривой.

В первом приближении деформационные процессы на начальных стадиях растяжения полимеров могут быть описаны афинными превращениями [4]. Влияние физически активной жидкой среды на напряжение в образце при растяжении до малых значений  $\varepsilon$  ( $\varepsilon < \varepsilon_t$ , где  $\varepsilon_t$  – относительная деформация достижения предела текучести) в случае выполнения условия  $d\sigma/d\varepsilon = \text{const}$  описывается уравнением

$$\sigma_c/\sigma_a = K(\varepsilon_c/\varepsilon_a), \quad (1)$$

где  $\sigma_a$  и  $\sigma_c$  – напряжения в полимере при растяжении на воздухе и в среде до заданной  $\varepsilon$  образца;  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_c$  – действительные значения  $\varepsilon$  полимера при растяжении на воздухе и в среде;  $K$  – коэффициент, учитывающий условия деформирования.

После набухания образца, помещенного в активную жидкость, его длина увеличится на  $l_c$  и составит  $l = l_n + l_c$ . Если сорбированное низкомолекулярное вещество не нарушает аффинности деформации (т. е.  $\varepsilon = \Delta l/l = \Delta l_n/l_n$ ), то при регистрации удлинения образца на  $\Delta l$  действительная деформация полимера в среде равна

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta l_n - \Delta l_c}{l_n} = \frac{\Delta l_n}{l_n} \left( 1 - \frac{\Delta l_c}{\Delta l_n} \right) = \varepsilon_a \left( 1 - \frac{l_c}{l_n} \right) \quad (2)$$

Для изотропного полимера

$$l_c/l_n = \sqrt[3]{\alpha_v}, \quad (3)$$

где  $\alpha_v$  – объемная степень набухания.

Таким образом, исходя из выражений (2) и (3) уравнение (1) примет

$$\sigma_c/\sigma_b = K(1 - \sqrt{\alpha_v}) \quad (4)$$

С целью экспериментальной проверки уравнения (4) для исследуемых полимеров определены величины  $\sigma$  при растяжении на воздухе и в средах до различных  $\varepsilon < \varepsilon_t$ . Значения  $\sigma$  при  $\varepsilon = 7\%$ , а также равновесные значения  $\alpha_v$  приведены в таблице. Представленные данные свидетельствуют об увеличении отношения  $\sigma_c/\sigma_b$  с ростом величины  $(1 - \sqrt{\alpha_v})$  (рис. 2, a). Однако полученные результаты не удовлетворяют уравнению (4). Кроме того, зависимости для образцов с низкой (ПЭНП) и высокой (ПЭВН, ПП) степенью кристалличности  $\kappa$  различаются. Следовательно, понижение уровня напряжений при воздействии активной среды в процессе растяжения зависит и от упорядоченности структуры полимера.

Напряжение при  $\varepsilon = 7\%$  в процессе растяжения  
и равновесная степень набухания полимеров в различных средах

Среда	$\alpha_v$	$\sigma$ , МПа	$\alpha_v$	$\sigma$ , МПа	$\alpha_v$	$\sigma$ , МПа
	пэнп	пэвн	пп			
Воздух	—	8,6	—	26,2	—	28,4
Ацетон	0,009	8,3	0,010	23,1	0,020	22,8
Диоксан	0,028	7,5	0,023	19,6	0,036	18,1
Дихлорэтан	0,037	6,5	0,025	18,3	0,047	15,3
Бензол	0,107	5,1	0,052	17,2	0,080	14,6
Хлороформ	0,123	4,2	0,059	15,7	0,107	8,1
Четыреххlorистый углерод	0,185	3,6	0,073	15,0	0,151	7,4

При малых  $\varepsilon$  упругие свойства кристаллизующихся полимеров связанны с неупорядоченными слоями внутри скоплений кристаллических ламелей [5]. Морфологическая негомогенность и малая стойкость ламелярной структуры к сдвиговым деформациям [4] приводят к развитию деформационных процессов преимущественно в межламелярных неупорядоченных областях. В то же время сорбированное низкомолекулярное вещество избирательно концентрируется в области складок и иных структурных дефектов [6, 7], т. е. в аморфной фазе. Исходя из этого экспериментально полученные значения  $\alpha_v$  следует пересчитать с учетом доли неупорядоченных макромолекул

$$\alpha_{v_p} = \frac{\alpha_v}{1 - \kappa} \quad (5)$$

Следовательно, уравнение (4) примет вид

$$\sigma_c/\sigma_b = K[1 - \sqrt{\alpha_{v_p}/(1 - \kappa)}] \quad (6)$$

Полученные значения  $(\sigma_c/\sigma_b)_{\varepsilon=7\%}$ ,  $\alpha_v$  (таблица) и  $\kappa$  приводят к выводу о постоянстве коэффициента  $K$  для всех исследуемых систем полимер — среда. При использованных в работе условиях деформирования  $K=1,24$ .

Прямая корреляция между величинами  $\sigma_c/\sigma_b$  и  $[1 - \sqrt{\alpha_{v_p}/(1 - \kappa)}]$  (рис. 2, б) свидетельствует о возможности удовлетворительного описания пластифицирующего влияния физически активной жидкой среды на напряжение в кристаллизующихся полимерах при растяжении с помощью полученного уравнения (6). Единственное заметное отклонение от отмеченного выше развития деформационных процессов наблюдается для системы ПП — хлороформ (рис. 2, б, точка показана стрелкой), что обусловлено наличием в данном случае элементов химической активности среды к полимеру.

Таким образом, пластифицирующее влияние физически активных жид-

ких сред на стойкость полимеров к действию механических нагрузок определяется объемным содержанием сорбированного вещества в неупорядоченной фазе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тынны А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидкых сред. Киев: Наукова думка, 1975, с. 206.
2. Надарейшивили Л. И., Лобжанидзе В. В. Физ.-хим. механика материалов, 1974, т. 10, № 2, с. 67.
3. Инфракрасная спектроскопия полимеров/Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1976, с. 472.
4. Peterlin A. Polymer Engng Sci., 1977, v. 17, № 3, p. 183.
5. Heise B., Kilian H. G., Pietralla M. Progr. Coll. and Polymer Sci., 1977, v. 62, № 1, p. 16.
6. Kloos F., Go S., Mandelkern L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 3, p. 161.
7. Soni P. L., Geil P. H. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 4, p. 1167.

Физико-механический институт  
им. Г. В. Карпенко АН УССР

Поступила в редакцию  
5.X.1981

УДК 541.64:620.192.5

#### К РАСЧЕТУ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ ЭЛАСТОМЕРОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

*Лыткина Н. И., Мизеровский Л. Н., Вансяцкая Л. Н.*

В связи с развитием производства материалов для средств индивидуальной защиты, эксплуатируемых в контакте с различными органическими жидкостями, важное практическое значение имеет успешное решение проблемы достаточно строгого количественного прогнозирования поведения (прежде всего набухания) вулканизатов эластомеров в физически агрессивных средах.

Согласно Джи [1], взаимосвязь равновесной степени набухания вулканизата с природой растворителя описывается уравнением

$$Q = Q_{\max} \exp [-\alpha v_p (\delta_n - \delta_p)^2], \quad (1)$$

где  $Q$  — равновесная степень набухания в данном растворителе;  $Q_{\max}$  — максимальная степень набухания;  $v_p$  — мольный объем растворителя,  $\text{м}^3/\text{кмоль}$ ;  $\delta_n$ ,  $\delta_p$  — параметры растворимости полимера и растворителя соответственно,  $(\text{дж}/\text{м}^3)^{0.5}$ ;  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности.

Однако, как следует из работы [2], уравнение (1) в принципе не может обладать предсказательной силой, так как разность параметров растворимости двух веществ не отражает истинной величины их термодинамического средства.

Полученные нами экспериментальные данные по набуханию вулканизатов на основе более чем десяти эластомеров в большом числе органических жидкостей хорошо согласуются с этим выводом<sup>1</sup>.

Для описания набухания вулканизатов в различных жидкостях используется также уравнение Флори — Ренера [4]

$$\ln \left( 1 + \frac{1}{Q} \right) - (1+Q)^{-1} - \chi_1 (1+Q)^{-2} - \frac{v_p \rho_n}{M_c} \left[ (1+Q)^{\frac{n}{2}} - \frac{1}{2} (1+Q)^{-1} \right] = 0, \quad (2)$$

<sup>1</sup> Разумеется, не исключается возможность того, что в некоторых случаях для небольшого числа определенным образом подобранных жидкостей уравнение (1) окажется справедливым [3].