

## ЛИТЕРАТУРА

1. Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983, с. 147.
2. Регель В. Р., Амелин А. В. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 2, с. 149.
3. Torgerson D. F. Internat. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1983, v. 53, p. 27.
4. Танцырев Г. Д., Клейменов Н. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 649.
5. Карлсон Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981.
6. Freidzon Y. S., Haritonov A. V., Shibaev V. P., Platé N. A. Europ. Polymer J., 1985, v. 21, № 3, p. 211.

Институт синтетических  
полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
11.X.1985

УДК 541.64:536.7

## МЕХАНИЧЕСКИ ОБРАТИМОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ ПОЛИСТИРОЛ, СШИТЫЙ ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ,— ЦИКЛОГЕКСАН

Вшивков С. А., Лубягин М. Н.

Хорошо известно, что растяжение каучуков и резин часто сопровождается их кристаллизацией. Однако сведения о влиянии деформации растяжения или сжатия на аморфное фазовое разделение отсутствуют. В этой связи цель настоящей работы — изучение влияния деформаций растяжения и сжатия на фазовое равновесие в системе ПС, шитый ди-винилбензолом (ДВБ),— циклогексан (ЦГ).

ПС получали полимеризацией стирола при 75°, в качестве инициатора использовали перекись бензоила. Сшивющим агентом служил ДВБ с содержанием мета- и пара-изомеров: 2/1. ММ линейного ПС, полученного в отсутствие ДВБ в этих условиях, составляла  $\bar{M}_n = 1,03 \cdot 10^5$ . Образцы шитого ПС в виде цилиндров длиной ~3 см и диаметром ~0,5–0,6 см выдерживали в ЦГ при 60° в течение нескольких суток до равновесного набухания. Было обнаружено, что образцы с содержанием ДВБ > 7% практически не набухают в ЦГ, при содержании ДВБ от 1 до 7% — немного набухают, но они практически не обладают высокогибкими свойствами, присущими образцам с содержанием ДВБ 0,3–0,5% в набухшем состоянии.

Образцы набухшего ПС помещали в ванну с ЦГ, которую медленно охлаждали до температур ниже температур помутнения образцов. Затем при фиксированных температурах образцы термостатировали в течение 15–20 мин и подвергали деформациям растяжения и сжатия, наблюдая за изменением их оптических свойств. При этом было обнаружено интересное явление: при растяжении или сжатии мутные образцы становились прозрачными и оставались такими в течение  $\geq 20$  мин до снятия напряжения. После прекращения деформирования образцы снова мутнели. Обнаруженное явление было полностью обратимо и многократно повторялось при деформациях растяжения или сжатия. При более низких температурах явление механически обратимого фазового разделения наблюдалось при больших деформациях  $\epsilon$ . В исследованном диапазоне деформаций (рис. 1) обнаружена линейная связь между  $\epsilon$  и  $\Delta T$  (где  $\Delta T$  —

разность между температурой помутнения недеформированного образца и температурой, при которой образец растягивается до просветления).

Растворы линейного ПС в ЦГ при охлаждении расслаиваются на две сосуществующие фазы. В набухшем образце спицтого ПС макрорасслаивание невозможно, и при охлаждении реализуется только микрорасслаивание, приводящее к помутнению системы. Зависимость температур помутнения  $T_n$  от концентрации с ПС в набухших образцах в общем виде может быть представлена кривой, приведенной на рис. 2. В области  $T < T_n$

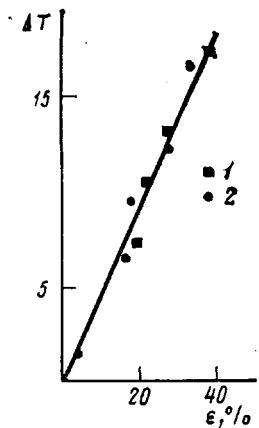


Рис. 1. Зависимость  $\Delta T^*$  от деформации растяжения для системы спицтый ПС — циклогексан. [ДВБ] = 0,3 (1) и 0,5 вес. % (2)

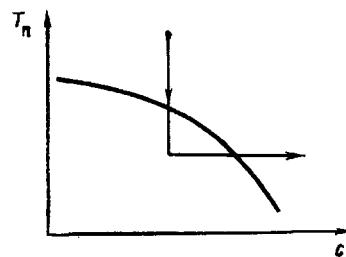


Рис. 2. Типичная зависимость температур помутнения системы ПС, спицтый дивинилбензолом, — циклогексан от концентрации ПС

наблюдается микрорасслаивание недеформированных образцов. При растяжении набухшего спицтого ПС, по-видимому, происходит выжимание ЦГ, как это имеет место при получении волокон (переход струя — волокно [1]). Это вызывает увеличение концентрации полимера в образце. В результате образец оказывается в области концентраций, устойчивой к фазовому разделению, и помутнение исчезает. При снятии напряжения образец снова набухает, концентрация полимера уменьшается и образец опять оказывается в области концентраций, в которой происходит микрорасслаивание системы, приводящее к помутнению.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. В кн.: Теория формирования химических волокон. М.: Химия, 1975. 297 с.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
27.X.1985