

това. Матрица плана кодированной модели имеет вид

$$F = \begin{pmatrix} x_1^K & y_1^K \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ x_N^K & y_N^K \end{pmatrix} \quad (29)$$

Все матричные формулы остаются в силе. В качестве примера рассмотрим данные для невулканизированного эластомера СКС-30 (таблица) [7]. Вычисления проводили по той же схеме, что и выше. Имеем:  $U_0=61,27$  кДж/моль;  $\hat{m}=3,58$ ;  $\lg B=13,35$ . Коэффициент множественной корреляции  $R^2=0,995$  значим, и модель Бартенева объясняет разброс экспериментальных данных на 99,5%. Остаточная дисперсия оценивается значением  $s^2=5,87 \cdot 10^{-4}$ . 95%-ные доверительные границы для параметров формулы (2) равны:  $U_0=61,27 \pm 5,12$  кДж/моль;  $m=3,58 \pm 0,27$ ;  $\lg B=13,35 \pm 1,62$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 77.
2. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. С. 225.
3. Бартенев Г. М., Карташов Э. М. // Физ.-хим. механика материалов. 1984. № 5. С. 106.
4. Карташов Э. М., Валишин А. А., Шевелев В. В. // Каучук и резина. 1987. № 7. С. 16.
5. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Т. 1. М., 1987. С. 314.
6. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е. Прикладной линейный регрессионный анализ. М., 1987. С. 50.
7. Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А. // Механика эластомеров. 1978. № 2. С. 13.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
28.VI.1988

## APPLICATION OF THE MATHEMATICAL STATISTICS TO STUDY THE LONG-TERM STRENGTH OF POLYMERS

Valishin A. A., Kartashov E. M.

### Summary

The technique of application of the multi-dimensional regression analysis and deriving of statistical models in the experimental study of dependences of the long-term strength on the stress, temperature and other factors is proposed. The complete statistical analysis of Zhurkov and Bartenev models is presented. The minimal volume of an experiment being necessary for unambiguous determination of durability parameters is established.

УДК 541(64+127):620.192

## МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ И КОНТРАКЦИИ ОБЪЕМА ПОЛИМЕРА

Чалых А. Е., Шредер В. Л., Кривошей В. Н.

Разработана методика непрерывного измерения объема раствора полимера при его образовании. Обнаружено аномальное изменение объема и плотности раствора на различных стадиях набухания кристаллических полимеров в органических растворителях. Предполагается, что аномалии вызваны механическими напряжениями со стороны ненабухших центральных областей, стабилизирующими влиянием сетки кристаллитов и дополнительной кристаллизацией, инициированной растворителями.

Принципиальное значение для оценки термодинамического взаимодействия низкомолекулярных веществ с полимерами имеет информация об объеме образующегося раствора. Отклонения объема от аддитивных значений связывают с изменениями свободного объема компонентов вследствие энергий когезии, размеров и формы молекул [1], а также с процессами перестройки структуры. Однако измерение объема

высококонцентрированных растворов, а также объемов ограничено растворимых полимеров сопряжено с экспериментальными сложностями.

Цель работы – разработка методики, позволяющей оценивать контракцию объема набухающего полимера и изучение ее с помощью процессов перестройки структуры.

Сущность методики заключается в определении одновременно кинетики изменения веса  $\Delta M(t)$  и объема  $\Delta V(t)$  одинаковых образцов полимера. Изменение веса  $\Delta M(t)$  проводили гравиметрическим методом или в насыщенных парах сорбата на вакуумных весах Мак-Бена [2]. Для фиксации  $\Delta V$  использовали несколько вариантов приборного оформления. Один из них основан на определении веса образца полимера  $\Delta P_{\text{ж}}(t)$ , погруженного на тонкой нити в жидкий сорбат, находящийся в стеклянной термостатируемой ячейке. Взвешивание осуществляли с погрешностью  $\pm 0,001$  мг при помощи прецизионных весов. Температуру сорбата поддерживали с погрешностью  $\pm 0,1^\circ$ , температуру воздушного термостата, где находились весы, с погрешностью  $\pm 0,2^\circ$ . Погрешность измерения по первому варианту  $\pm 0,005\%$ . Другой вариант, погрешность которого  $\pm 0,015\%$ , предусматривал использование кварцевой спиралы чувствительностью 0,5–1,0 мг/мм и отсчетного катетометра КМ-8. Третий вариант, имеющий погрешность  $\pm 0,05\%$ , основан на использовании градиентной колонки, заполненной смесью двух жидкостей, одна из которых селективно сорбировалась полимером.

Исследовали промышленно выпускаемые марки полимеров: ПЭНП (0,918–0,930 г/см<sup>3</sup>), ПЭВП (0,950–0,970 г/см<sup>3</sup>), ПП (0,890–0,910 г/см<sup>3</sup>), а также этиленпропиленовый эластомер (СКЭПТ) марки СКЭПТ-40. Все полимеры очищали от примесей низкомолекулярных веществ экстракцией в аппарате Сокслета в течение 48 ч теми растворителями, которые использовали в дальнейшем как сорбаты, – *n*-гексаном, ацетоном, изопропиловым спиртом. Для предотвращения полного растворения СКЭПТ спишивали при 80–100° добавлением 0,5–0,6% серы. Образцы для исследований толщиной 0,2–1,0 мм получали прессованием при давлении 3 МПа и выдержке 5–6 мин. Различная плотность образцов достигалась отжигом при 0,8  $T_{\text{пл}}$ . Изменение линейных размеров образцов при набухании определяли с погрешностью  $\pm 1$  мкм оптическим микроскопом. Степень кристалличности  $\Phi_k$  определяли по плотности, данным ДТА и рентгенографической методике Германса – Вайдингера.

Сопоставление кривых прироста веса, измерения объема и линейных размеров образцов позволяет выделить три характерные области: I – достижение максимального содержания сорбата в образце; II – стационарное состояние; III – самопроизвольное изменение состава раствора и уменьшение содержания растворителя (рис. 1). Для первых двух областей  $\Phi_k$  постоянна, однако в области III, как правило, она возрастает.

У СКЭПТ и ПЭВП с высокой  $\Phi_k$  ( $\geq 0,96$ ) набухание не сопровождается контракцией объема, и эти системы могут быть отнесены к аддитивным по классификации [1]. Для других полимеров в области I плотность увеличивается линейно от равновесной концентрации до значений 0,4–0,6 (рис. 2). Протяженность линейного участка увеличивается с ростом  $\Phi_k$ . Поперечные размеры (толщина) образца возрастают при мало меняющихся продольных размерах. В области II происходит осциллирующее изменение плотности, сопровождающееся в области III ее общим увеличением (таблица). Характер осцилляций определяется предысторией образца.

Как показано в работе [3], можно предположить, что растворитель индуцирует кристаллизацию, чем вызвано конечное увеличение плотности в области III. Однако дополнительной кристаллизацией, скорость которой значительно меньше скорости проникновения в полимер сорбата, нельзя объяснить прирост плотности в областях I и II. По нашему мнению, причина этих аномалий – более высокая концентрация растворителя в поверхностных слоях в начальный период [4]. Наружные слои полимера испытывают напряжения сжатия, а внутренние области, куда еще не проник сорбат, испытывают как напряжения сжатия перпендикулярно поверхности образца, так и напряжения растяжения, действующие параллельно поверхности образца.

Для аморфных полимеров, к которым относится СКЭПТ, возникающие напряжения «рассасываются», а у высококристаллического ПЭВП (плотность 0,980 г/см<sup>3</sup>) вследствие ограниченной сорбции изменения плотности набухших образцов очень малы. Для других образцов ПП и ПЭ прирост объема раствора происходит в условиях ограничивающего действия со стороны кристаллических областей (непроницаемость для растворителя) тем больших, чем больше степень кристалличности. Кристалли-

#### Изменение характеристик кристаллизующихся полимеров под действием гексана в течение 30 сут при 22°

Полимер	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Значения $\Phi_k$ , %		
		по плотности	по ДТА	по рентгену
ПЭВП	0,90993/0,91352	38,6/41,0	32,3/34,8	–
ПЭНП	0,93860/0,94268	58,4/61,2	53,2/54,5	56,1/57,7
ПП	0,89212/0,89446	42,3/44,7	37,4/40,1	40,5/42,6

Примечание. В числителе — до вытяжки, в знаменателе — после.

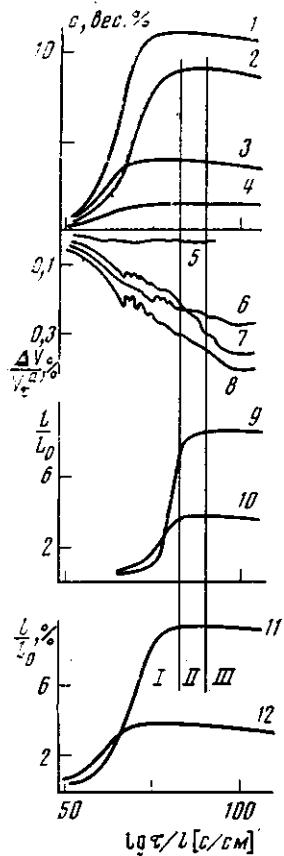


Рис. 1

Рис. 1. Изменение при 22° концентрации с поглощенным гексаном (1–4), относительного отклонения от адитивного увеличения объема  $\Delta V/V_0$  (%) (5–8), расширения продольных размеров  $L/L_0$  (9, 10), толщины  $l/l_0$  (11, 12) образцов ПЭНП (1, 7), ПП (2, 6, 9, 11), ПЭВП (3, 8, 10, 12) и высококристаллического ПЭ ( $\varphi_k > 0,96$ ) (4, 5). Характерные для ПП области обозначены цифрами I–III

Рис. 2. Кинетика прироста плотности  $\Delta\rho/\rho_0$  для области I, II в зависимости от количества  $c$ , поглощенного при 22° гексана, для образцов ПЭ с  $\varphi_k = 78$  (1), 62 (2) и 38 (3)

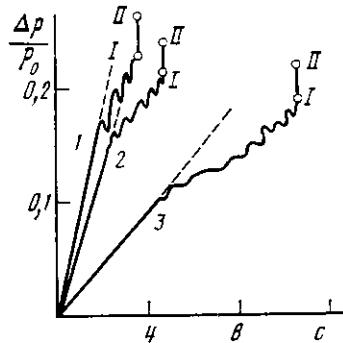


Рис. 2

ты действуют как поперечные связи, препятствующие увеличению объема. Изменение линейных размеров происходит в направлении диффузионного потока и остается ограниченным в других направлениях. Прирост веса набухающего образца полимера в это время опережает изменение его объема, что приводит к увеличению кажущейся плотности полимера. С пластификацией центральных областей напряжения сжатия набухших участков постепенно ослабевают, чем объясняется спад плотности полимерного раствора в области I.

После многочисленных циклов сорбции – десорбции эффекты контракции объема и увеличения плотности набухающего образца в области I уменьшаются. Их возникновение может быть связано с избыточным вакансационным объемом – дефектами матрицы кристаллических полимеров. Изменения объема в области II – с перестройкой структуры и упругими свойствами сетки кристаллов.

Результаты экспериментов подтвердили пригодность описанной методики для изучения процессов взаимодействия полимеров с растворителями. Для кристаллических полимеров, вероятность нахождения которых в неравновесном состоянии велика, при расчетах термодинамического взаимодействия полимерного материала и растворителя необходимо учитывать контракцию объема, связанную с предысторией образца. Исследования могут выполняться и для трехкомпонентных систем, когда образцы состоят из смесей двух гомополимеров или в качестве сорбата используют смесь двух растворителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1973. С. 234.
2. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979. С. 256.
3. Vittoria V. // Polymer Commun. 1985. V. 26. № 7. P. 213.
4. Роджерс К. // Конструкционные свойства пластмасс/Под ред. Бэра Э. М., 1967. С. 193.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9.IX.1988

## KINETICS OF SWELLING AND VOLUME CONTRACTION OF A POLYMER

Chalykh A. Ye., Shreder V. L., Krivoshei V. N.

### Summary

The technique of the continuous measuring of the volume of a polymer solution in the course of its formation is proposed. The anomalous change of the volume and density of a solution on various stages of crystalline polymers swelling in organic solvents is observed. The anomalies are assumed to be related with mechanical stresses in the unswelled central regions, stabilizing action of the crystallites network and additional crystallization initiated with solvents.

УДК 541.64:543.253

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА В ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Свириденко В. Г., Елисеева И. М., Лин Д. Г.

Исследуется возможность определения меди и цинка экстракционно-полярографическим методом без разрушения образца путем озоления. Установлено, что экстракция купфероном (фенилнитрозогидроксиламином) в различных органических растворителях дает наиболее удовлетворительные результаты определения металлов в высокомолекулярных соединениях. Определена оптимальная концентрация комплексообразующего реагента, при которой медь и цинк полностью экстрагируются из образца.

Количественное определение меди и цинка в полимерных материалах дает информацию о механизме реакций, происходящих при их термоокислении на подложках, сопровождающимся растворением и переносом металла-подложки в объеме полимера [1, 2]. Важным при анализе является прямое определение металлов без разрушения образца материала [3]. В настоящей работе исследуется возможность определения меди и цинка экстракционно-полярографическим методом без разрушения образца путем озоления.

В качестве образцов использовали пленки полиэтилена (ГОСТ 16338-70) и каучуков: бутадиен-нитрильный СКН-40 (ГОСТ 7738-79), бутадиеновый СКД (ГОСТ 14934-75) и бутадиен-стирольный (ГОСТ 15627-79), отделенные от металлической подложки после контактного окисления при повышенных температурах. Исследования проводили на полярографе ПУ-1 с ртутным капельным электродом. Потенциалы на полярограммах измеряли относительно донной ртути. Стандартные растворы готовили из сульфатов меди и цинка по методике [4]. С целью извлечения меди и цинка применяли экстракцию купфероном (фенилнитрозогидроксиламином) в различных органических растворителях [5]. Водные растворы купферона готовили из предварительно очищенного перекристаллизованного купферона. Растворы кислот готовили из фиксаналов. При работе применяли бидистиллят. Концентрацию солей контролировали титриметрически.

Предварительно для изучения устойчивости купферона были проведены исследования по его полярографическому поведению на 1 м. и 0,1 м. хлоридно-аммиачном фоне [6]. Анализ электродного процесса восстановления купферона на хлоридно-аммиачном фоне показал, что электродный процесс его восстановления на ртутном капельном электроде необратим. Это необходимо было учитывать при разработке методики количественного определения меди и цинка в образцах.

Водный раствор купферона неустойчив, разлагается под действием кислот, что затрудняет использование его в роли экстракционного реагента. Для решения вопроса о применении купферона в качестве экстракционного реагента была изучена экстракция купферона различными органическими растворителями из хлоридно-аммиачного раствора, определены константы распределения его между органической и водной фазами, константа диссоциации и константа экстракции купферона. Установлено, что экстракция купферона зависит от pH раствора, природы органического растворителя. Купферон экстрагирует полностью при pH 4,0 хлороформом, четыреххлористым углеродом, диэтиловым эфиром (рис. 1).

Затем были исследованы условия экстракции купферонатов меди и цинка. Испытания показали, что экстракцию исследуемых купферонатов необходимо проводить хлороформом в течение 5 мин из раствора при pH 8. Экстракция при выбранных условиях достигала 100% (рис. 2). Купферонаты меди и цинка, экстрагируемые хлороформом, в хлоридно-аммиачных растворах восстанавливались при pH 3 с по-