

нических растворителях и катионит имеет высокий коэффициент набухания в щелочи, что противоречит структуре сшитого регулярно чередующегося сополимера (при условии малой остаточной ненасыщенности по данным ИК-спектров гелей).

Авторы выражают благодарность Г. В. Ратовскому и О. А. Шиверновской за помощь в определении константы устойчивости комплекса исходных мономеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Царик Л. Я., Манцивода Г. П., Шонэрт Н. К. А. с. 450820 СССР // Б. И. 1974. № 43. С. 9.
2. Царик Л. Я., Манцивода Г. П., Бронер Е. И. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 3. С. 707.
3. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 60.
4. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М., 1964. С. 76.
5. Butler J. B. // Pure Appl. Chem. 1970. V. 23. № 2/3. P. 255.
6. Aso C., Ushio S. // J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec. 1962. V. 62. P. 2085.
7. Aso C., Ushio S., Sojahe M. // Makromolek. Chem. 1967. V. 100. S. 100.
8. Трофимов Б. А., Амосова С. В. Дивинилсульфид и его производные. Новосибирск, 1983. С. 153.

Иркутский государственный университет

Поступила в редакцию  
18.10.88

УДК 541.64 : 539(2+3)

А. Л. Волынский, Е. М. Уколова, Л. М. Ярышева,  
П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев

#### ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СТРУКТУРУ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ЕГО ДЕФОРМИРОВАНИИ В АДСОРБИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Изучены механические свойства и структура ПВХ, содержащего различные количества пластификатора (диоктилфталата), при его деформировании в адсорбционно-активной жидкой среде. При увеличении содержания пластификатора наблюдается переход от поверхностного, адсорбционно-активного механизма влияния жидкых сред к диффузионному, в основе которого лежит объемное проникновение жидкости внутрь полимера. Отмечена важная роль механических напряжений и молекулярной подвижности деформируемого полимера на характер его взаимодействия с адсорбционно-активной средой.

В работе [1] на примере ПА-6 было показано, что пластификация полимера может коренным образом изменять характер его деформирования в адсорбционно-активной среде (ААС). Обнаруженный эффект обусловлен способностью введенного пластификатора резко повышать проницаемость полимера по отношению к жидким и газообразным penetrантам [2]. В результате этого поверхностно-активная жидкость, т. е. жидкость, способная смачивать, но не способная вызывать заметное объемное набухание полимера, начинает эффективно проникать в его объем в процессе деформации. Другими словами, ААС превращается в объемно-набухающую, и само разделение жидких сред на эти две категории становится в определенной степени условным.

Столь важный вывод был сделан при рассмотрении механических свойств и структуры кристаллического полимера ПА-6. Выбор этого полимера в данном случае не является вполне удачным. Дело в том, что при деформировании кристаллических полимеров в жидких средах важным

фактором, определяющим механизм деформации, является исходная кристаллическая структура, т. е. степень кристалличности, совершенство кристаллитов, их морфология. В отдельных случаях характер развития деформации одного полимера в одной и той же активной жидкости резко изменяется при изменении исходной кристаллической структуры [3].

Естественно было бы проверить выводы работы [3] на примере аморфного стеклообразного полимера, поскольку механизм деформации в этом случае считается в достаточной мере установленным. В отличие от кристаллических полимеров структура самых разных полимерных стекол в меньшей степени зависит от их химической природы, и выводы, сделанные при изучении одного из них, как правило, можно без особого риска распространить на другие стеклообразные полимеры.

В данной работе на примере пластифицированного ПВХ изучено влияние ААС на характер его деформирования в широком диапазоне скоростей растяжения.

Исследовали образцы пленок ПВХ, содержащих 1, 10, 15, 25 и 30% диоктилфталата (ДОФ), в виде двухсторонних лопаток с рабочей частью  $6 \times 22$  мм. Растяжение осуществляли на динамометре «Инстрон»,  $T_c$  определяли с помощью ДСК-1090 фирмы «Дюпон». Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем микроскопе «Хитачи-520». Образцы, предназначенные для электронно-микроскопических исследований, после деформирования сушили в изометрических условиях, затем делали сколы вдоль направления вытяжки перпендикулярно плоскости образца. Микрорезы толщиной 20 мкм для оптико-микроскопических исследований делали с помощью санного микротома вдоль оси вытяжки перпендикулярно плоскости образца. В качестве иммерсионной жидкости использовали вазелиновое масло.

На рис. 1 представлены зависимости изменения предела вынужденной эластичности  $\sigma_{v.e}$  ПВХ, содержащего различные количества ДОФ, от логарифма скорости его растяжения на воздухе (кривы 1–4) и в *n*-пропаноле как ААС (кривые 1'–4'). Хорошо видно, что в том случае, когда содержание ДОФ в полимере составляет 1–15%, эта зависимость при растяжении на воздухе носит прямолинейный характер, что неоднократно отмечалось ранее для широкого круга стеклообразных полимеров [4]. Увеличение концентрации пластификатора закономерно смешает эту зависимость в область более низких напряжений, сохраняя ее прямолинейный характер. Деформирование ПВХ с малым содержанием ДОФ реализуется лишь в определенном интервале скоростей. Растяжение с более высокой скоростью приводит к разрыву образца до  $\sigma_{v.e}$ . В соответствии с прямолинейным характером зависимости  $\sigma_{v.e}$  от логарифма скорости деформирования ПВХ на воздухе было проведено экстраполирование  $\sigma_{v.e}$  в область более высоких скоростей, что отмечено на рис. 1 (кривые 1 и 2) штриховыми линиями.

В этой же области содержаний ДОФ в ПВХ зависимость  $\sigma_{v.e}$  от логарифма скорости деформирования в ААС носит нелинейный характер. По мере роста скорости деформирования в каждом случае эти зависимости, полученные на воздухе и в ААС, сближаются. При этом имеется некоторая критическая область растяжения, в которой  $\sigma_{v.e}$  на воздухе и в ААС оказываются одинаковыми. Начиная с этой скорости деформирования и выше полимер как бы «не замечает», что он находится в жидкой среде.

Все отмеченные особенности были рассмотрены и объяснены ранее [5] в терминах роста в полимере крейзов при одновременном действии ААС и механического напряжения. Ослабление и прекращение влияния жидкой среды на деформируемый полимер при увеличении скорости растяжения было объяснено конечной скоростью миграции жидкости в тонкопористой структуре растущих крейзов [5].

Увеличение концентрации ДОФ от 1 до 30% резко изменяет механическое поведение ПВХ на воздухе и в ААС. При содержании 25% ДОФ зависимость  $\sigma_{v.e}$  от логарифма скорости растяжения становится нелинейной как в ААС, так и на воздухе. Более того, значения  $\sigma_{v.e}$  в ААС оказы-

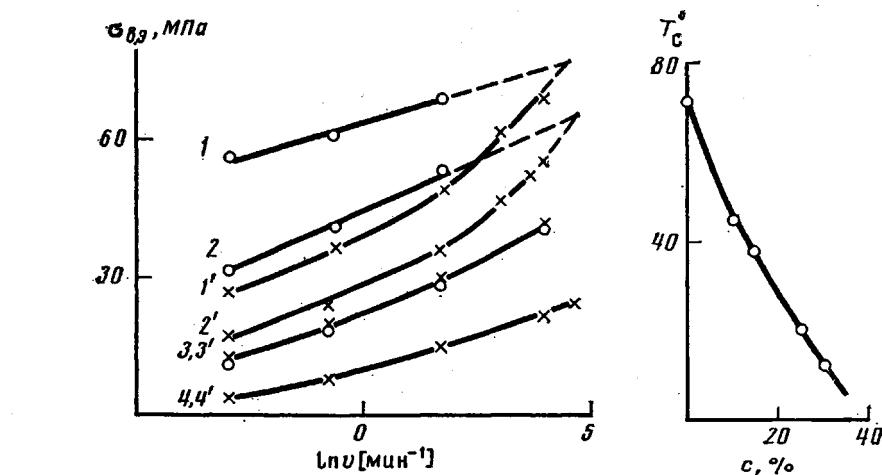


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость предела вынужденной эластичности от логарифма скорости деформирования ПВХ, содержащего 1 (1,1'), 15 (2,2'), 25 (3,3') и 30% ДОФ (4,4') при его деформировании на воздухе (1-4) и в ААС (1'-4')

Рис. 2. Зависимость  $T_c$  ПВХ от концентрации ДОФ

ваются несколько выше, чем соответствующая величина на воздухе. Хотя это различие невелико, но оно систематически прослеживается в широкой области скоростей деформирования. При дальнейшем увеличении концентрации ДОФ (кривая 4) полимер не показывает предела вынужденной эластичности и его деформация делается обратимой, каучукоподобной. В этом случае зависимость напряжения от логарифма скорости растяжения построена по точке перегиба на кривой растяжения и по существу не является зависимостью предела вынужденной эластичности от скорости растяжения. Исходя из этого, можно лишь отметить, что механическое поведение полимера не зависит от присутствия ААС.

Возникает вопрос о природе наблюдаемых явлений. Можно предположить, что обнаруженный эффект связан с изменением физического состояния полимера при увеличении концентрации пластификатора. На рис. 2 представлена зависимость  $T_c$  ПВХ от содержания ДОФ. Хорошо видно, что увеличение концентрации пластификатора закономерно снижает  $T_c$ . При содержании ДОФ, равном 25%,  $T_c$  системы становится ниже комнатной, т. е. ниже той температуры, при которой проводится его деформирование. Следовательно, отмеченные выше особенности механического поведения связаны с его переходом в высокоэластическое состояние. Система с 25%-ным содержанием пластификатора попадает в область этого перехода, когда деформация остается неупругой, и полимер показывает предел вынужденной эластичности.

Рассмотрим подробнее морфологические особенности образцов ПВХ, растянутых в ААС. С этой целью в *n*-пропаноле растворяли органический краситель генциановый синий. После растяжения в растворе красителя образец полимера высушивали с фиксированными размерами, делали поперечные срезы, которые исследовали в оптическом микроскопе на просвет. Очевидно, распределение красителя в образцах дает информацию о характере проникновения жидкости в полимер в процессе деформации. На рис. 3, а представлена микрофотография среза образца ПВХ, содержащего 1% ДОФ, растянутого в *n*-пропаноле на 20%. Хорошо видно, что при такой деформации имеет место интенсивный крейзинг. Крейзы стартуют с внешней поверхности пленки и растут к ее центру. Присутст-

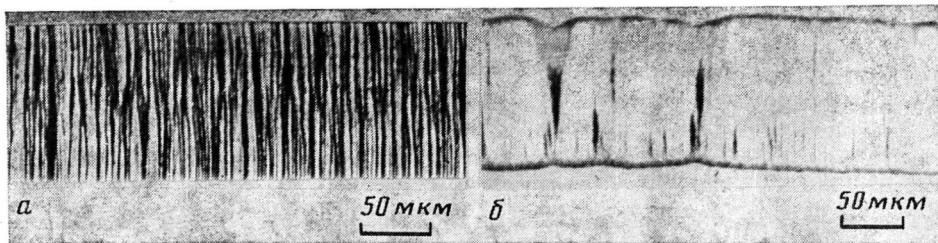


Рис. 3. Световые микрофотографии срезов пленок ПВХ с 1 (а) и 30% ДОФ (б), деформированных в ААС

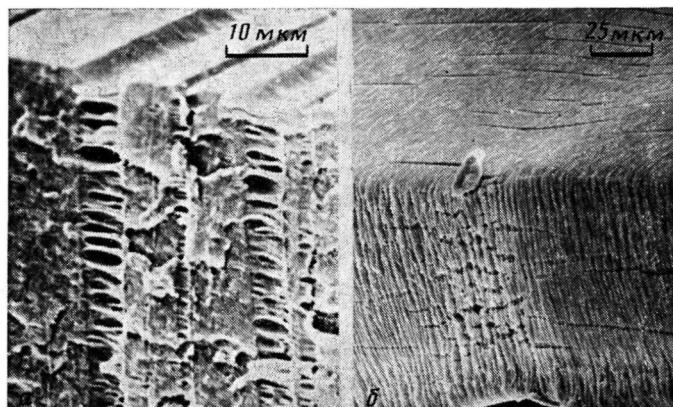


Рис. 4. Электронные микрофотографии сколов пленок ПВХ с 1 (а) и 25% ДОФ (б), деформированных в ААС

вие красителя в ААС контрастирует каждый индивидуальный крейз. В центре образца оба фронта крейзов встречаются, что хорошо видно на представленной микрофотографии. Транспорт жидкости в деформируемый полимер осуществляется вязким течением через пористую структуру крейзов [1].

Если же полимер путем пластификации перевести в область стеклования, характер его деформации в ААС изменяется. На рис. 3, б представлена микрофотография образца ПВХ, содержащего 25% ДОФ и растянутого в ААС на 20%. Хорошо видно, что в этом случае не наблюдается фронт крейзов, пересекающих поперечное сечение полимера. Вместо этого обнаруживаются отдельные короткие окрашенные крейзоны, направленные перпендикулярно оси приложенного напряжения. В отдельных случаях такие зоны простираются до середины образца и даже дальше и в отличие от крейзов, представленных на рис. 3, а, заметно уширяются, наиболее значительно в области, прилегающей к поверхности пленки. Особо следует отметить образование четкого диффузионного фронта красителя, возникающего с обеих сторон пленки, контактировавших с ААС в процессе растяжения. Наличие этого слоя придает деформированным образцам весьма яркую окраску.

Важную информацию о структуре материалов, деформированных в жидких средах, дает электронно-микроскопическое исследование. В то время как образцы ПВХ, содержащие до 25% ДОФ, показывают классическую картину крейзинга (рис. 4, а), полимер, находящийся в области стеклования, деформируется весьма своеобразно. Хорошо видно, что в таких образцах возникают широкие, редко расположенные зоны разрыхленного материала (рис. 4, б). Эти зоны имеют асимметричную форму и расположены перпендикулярно оси растяжения полимера. Однако для

них не характерна структура крейза, т. е. нет ярко выраженных стенок, соединенных тяжами ориентированного полимера. Внутри этих областей материал разрыхлен и содержит микроскопические трещины, ориентированные вдоль оси приложенного напряжения. Еще одной особенностью таких материалов является необычная структура их поверхности. Всю площадь поверхности, контактировавшей с ААС, занимает волнистый рельеф, ориентированный перпендикулярно оси приложенного напряжения. Период этой структуры достаточно регулярен и составляет 1–2 мкм.

Возникает вопрос о механизме наблюдаемых явлений. Снижение механических характеристик стеклообразных полимеров, деформируемых в контакте с ААС, изучено достаточно подробно. Эта проблема тесно связана с процессом крейзинга и хорошо освещена [6]. Для нас важно понять изменение механического поведения и структуры полимера при его приближении к области стеклования, т. е. когда концентрация пластификатора достигает 25%. В этом случае вязкотекущий механизм транспорта жидкости в деформируемый полимер меняется в основном на диффузионный, о чем свидетельствуют данные, представленные на рис. 3.

Так же как и ранее [1], обнаруженный эффект можно связать с хорошо известным возрастанием проницаемости полимеров при их пластификации. Хорошо известно, что введение пластификатора в полимер резко увеличивает как его сорбционную емкость, так и скорость диффузии различных жидких и газообразных веществ [2]. Особенно резко возрастает скорость диффузии при переходе полимера через  $T_c$ , что, очевидно, связано с резким возрастанием его молекулярной подвижности и увеличением доли свободного объема. С этой точки зрения не удивительно, что в области стеклования поверхностный вязкотекущий механизм действия ААС меняется на объемный, диффузионный. Резкое возрастание скорости диффузии приводит к объемному проникновению (набуханию) поверхности-активной среды, т. е. жидкости, не способной вызывать набухание исходного непластифицированного ПВХ.

Высокую молекулярную подвижность в таком материале обеспечивает присутствие пластификатора, т. е. жидкости, совместимой с полимером и имеющей к нему высокую степень сродства. Проникновение в объем пластифицированного полимера ААС со значительно меньшим сродством к полимеру приводит к снижению общего пластификационного эффекта, что выражается в некотором повышении механических характеристик полимера при его деформировании в ААС (рис. 1).

Возникает вопрос, почему дальнейшее увеличение концентрации пластификатора в объеме полимера приводит к полному исчезновению влияния ААС на механическое поведение и структуру деформированного полимера? По всей видимости, важную роль в рассматриваемых явлениях играет механическое напряжение. Как видно на рис. 1, увеличение содержания пластификатора резко снижает уровень механического напряжения, при котором происходит деформация. Более того, полимер в этом случае переходит в каучукоподобное состояние, для которого характерны очень малые изменения удельного объема в процессе деформации. Естественно, что ААС, имеющая весьма малое сродство к полимеру, не проникает в этих условиях в его объем и не влияет на его механическое поведение и структуру.

Подытоживая все изложенное выше можно заключить, что малоактивная (адсорбционно-активная) среда может проникать в объем деформируемого полимера только в том случае, если приложенное механическое напряжение способно вызвать заметное увеличение свободного объема полимера, т. е. его разрыхление.

Наиболее ярко этот эффект проявляется в области стеклообразного состояния полимера, где его молекулярная подвижность невелика. В этом случае механическое напряжение не способно быстро релаксировать, оно концентрируется на дефектах поверхности или структуры и дает начало

развитию крейзов [7]. Пластификация полимера приводит к постепенному увеличению молекулярной подвижности, повышению скорости релаксации напряжения, росту свободного объема. Все это способствует изменению механизма проникновения жидкости в деформируемый полимер от вязкотекучего по пористой структуре крейзов к диффузионному и постепенному исчезновению крейзинга в области стеклования. И наконец, в области высокоэластического состояния малоактивная жидкость не может эффективно проникать в каучукоподобный полимер. Это объясняется тем, что деформация полимера в высокоэластическом состоянии характеризуется высокой скоростью релаксации напряжения и связанным с ней отсутствием концентраторов напряжения. В результате разрыхления полимера не происходит, он деформируется практически без изменения свободного (удельного) объема.

Авторы выражают благодарность А. С. Кечекяну за помощь в проведении оптико-микроскопических исследований,

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шматок Е. А., Уkolova Е. М. III Всесоюз. науч.-техн. конф. по пластификации полимеров. Владимир, 1988. Ч. II. С. 147.
2. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
3. Шматок Е. А., Козлова О. В., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1428.
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974.
5. Волынский А. Л., Александров А. Г., Заварова Т. Б., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 845.
6. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
7. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 189.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
31.10.88

УДК 541.64 : 543.422.4 : 547.313.2

В. Л. Ходжаева, Е. Л. Гусева, В. И. Клейнер,  
В. Г. Заикин, Б. А. Кренцель, Б. Н. Бобров

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С РАЗВЕТВЛЕННЫМИ ВЫСШИМИ $\alpha$ -ОЛЕФИНАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Методом ИК-спектроскопии изучены продукты сополимеризации этилена с разветвленными высшими  $\alpha$ -олефинами – 3-метилбутеном-1, 3-метиленпропеном-1 и 3-этилпропеном-1. Разработана методика определения состава сополимеров при содержании сомономера от 1 до 10%. Использованы два метода калибровки: по коэффициентам экстинкции аналитических полос звеньев сомономеров 2016, 1184, 1112 и 905  $\text{см}^{-1}$ , вычисленным по спектрам сополимеров, и по механическим смесям гомополимеров. Установлена зависимость кристалличности, плотности, температуры плавления сополимеров от количества введенного сомономера.

До настоящего времени для синтеза линейного ПЭНП, представляющего собой продукт ионно-координационной сополимеризации этилена с небольшим количеством  $\alpha$ -олефинов, применяли в основном линейные высшие  $\alpha$ -олефины [1]. Для более полного выявления возможностей производства модифицированного ПЭ с регулируемым комплексом свойств