

на стенде (атмосферное старение) при статическом растяжении на 20 %. Полученные данные приведены в табл. 2.

Из приведенных данных следует, что как при испытаниях в озонной камере, так и на стенде (атмосферное старение), вулканизаты, облученные в присутствии винилхлорида, обнаруживают большую стойкость к растрескиванию. Так, время до появления трещин при испытаниях в озонной камере возрастает с 50 до 135 мин., соответственно, для исходного и вулканизата, облученного дозой 10 Мрад в присутствии винилхлорида.

При испытании в условиях атмосферного старения возрастание стойкости происходит симбатно с количеством привитого винилхлорида.

Возрастание стойкости связано, очевидно, не только с актом прививки. В процессе радиационного воздействия в подложке происходят необратимые изменения, которые приводят к изменению структуры пространственной сетки и проявляются, в частности, в изменении длины цепи между узлами сетки, рассчитанной по величине равновесного набухания в бензоле с использованием номограммы [2].

Интересно отметить, что при испытаниях в условиях динамической деформации изменение озоностойкости привитых вулканизатов происходит симбатно с изменением концентрации узлов пространственной сетки. Максимальная стойкость наблюдается для образцов с максимальной густотой сетки.

### Выходы

Показана возможность повышения стойкости к атмосферному старению наполненного серного вулканизата СКИ-3 путем радиационной прививки винилхлорида.

Научно-исследовательский институт  
резиновых и латексных изделий  
Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
9 XII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Попова, В. С. Тихомиров, В. И. Серенков, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 157.
2. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.

УДК 678.544:620.192.7

## СОПОСТАВЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО И МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЙ НИТРАЦЕЛЛЮЗЫ

*В. А. Мальцевский, В. Р. Регель, М. Г. Фальковский*

Сопоставлению кинетики процессов термической деструкции и механического разрушения полимеров посвящено несколько работ [1—4]. Интерес к этому вопросу связан с попытками подтвердить одно из положений кинетической концепции разрушения твердых тел, согласно которому в основе процессов термической деструкции и механического разрушения лежат одинаковые элементарные акты термофлуктуационного распада химических связей [5].

В [1, 4, 6] было показано, что энергии активации указанных процессов и состав летучих продуктов, выделяющихся при механическом разрушении и термической деструкции, для ряда полимеров действительно совпадают. Это, как будто свидетельствует об аналогии этих процессов. Вместе с тем ясно, что слишком далеко распространять такую аналогию нельзя. Примером этого могут служить полимеры, термический распад которых начинается с отрыва боковых групп. Летучие продукты механического разрушения

и термического распада для таких полимеров не совпадают, как показано в [6] на примере исследования поливинилхлорида (ПВХ) и поликарбонитрила (ПАН). Можно было ожидать, что и энергии активации механической и термической деструкции для таких полимеров могут не совпадать. Тем не менее, в случае ПВХ согласно [1], такое совпадение все же наблюдается, но для ПАН согласно [7] и [8] такого совпадения действительно нет. Особенности в поведении подобного типа полимеров вызывает особый интерес к дальнейшему изучению кинетики их термораспада и механического разрушения. Оно может способствовать более глубокому пониманию природы разрушения полимеров и физического смысла энергии активации процесса механического разрушения.

Удобным объектом для таких исследований является нитратцеллюлоза (НЦ). Разложение НЦ при нагреве, как известно [9], начинается с отрыва боковых групп. Кроме того, НЦ, в отличие от других полимеров при довольно низких температурах распадается на сравнительно простые газообразные продукты ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и др.), не меняя при этом своего агрегатного состояния. Все это обосновывает целесообразность сопоставления кинетики термической деструкции и механического разрушения на таком полимере, как НЦ. Данных о таком сопоставлении в литературе нет. Имеются только некоторые сведения о термическом разложении НЦ (см., например, [9, 10]).

Учитывая сказанное, в данной работе предприняты исследования кинетики механического разрушения и термического разложения НЦ с целью сопоставления энергий активации этих процессов.

### Методика эксперимента

Для определения энергии активации процесса механического разрушения использовали метод испытания образцов НЦ на долговечность при одноосном растяжении на установках, описанных в [7, 11], при температурах от 90 до  $-50^\circ$ . Образцы вырубали из пленок, полученных формованием на поверхность ртути 4%-ного раствора НЦ в спирто-эфире (45 : 55) или ацетоне. Перед испытанием образцы выдерживали в вакууме  $10^{-2} \text{ мм}$  при  $50^\circ$  около 6 час. (до установления постоянного веса). Однако и после этого в образце остается некоторое количество (3–5%) растворителя. Остаточный растворитель, как показал опыт, несколько изменяет кинетику термодеструкции НЦ в начальной стадии (ацетон ускоряет распад по сравнению со спирто-эфиром), а также изменяет и механические свойства НЦ (образцы с ацетоном прочнее, чем со спирто-эфиром), но на конечный результат, интересующий нас в данной работе, т. е. на величины энергии активации процессов механического разрушения и термической деструкции, наличие остаточного растворителя существенно не оказывается. Поэтому ниже излагаются результаты опытов с пленками НЦ, изготовленными только из ацетоновых растворов, хотя подобные же данные получены и для НЦ, формование которых осуществляли из спирто-эфирных растворов.

Исследования кинетики термического разложения НЦ проводили в вакууме не ниже, чем  $10^{-4} \text{ мм}$  при помощи вакуумных весов по методу, разработанному Мадорским [12], на установке, описанной в работе [13].

### Результаты измерений

**Механическое разрушение НЦ.** Результаты измерений температурно-временной зависимости прочности НЦ (зависимости долговечности  $\tau$  от напряжения  $\sigma$  при разных температурах) представлены на рис. 1. По данным рис. 1 на рис. 2 приведена зависимость  $\lg \tau$  от  $1/T$ . Видно, что экспериментальная зависимость  $\tau(\sigma, T)$  для НЦ хорошо описывается уравнением Журкова [5, 7]:

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT} \right) \quad (1)$$

Смещения полюса в координатах  $\lg \tau - 1/T$  [2] не наблюдается, и коэффициент  $\tau_0 = 10^{-13}$  сек. Энергию активации  $U_0$ , входящую в (1), определяли экстраполяцией зависимости  $U(\sigma) = 2,3RT \lg \tau / \tau_0 = 4,6T (13 + \lg \tau)$ , приведенной на рис. 3, к значению  $\sigma = 0$ . Как видно,  $U_0 = 39 \text{ ккал/моль}$ .

**Термическое разложение НЦ.** Для определения зависимости скорости термического разложения от температуры проводили испытания при разных температурах (5—6 для каждого типа НЦ) и строили графики зависимости относительной потери образца в весе ( $\Delta W / W$ , %) от времени  $t$  (рис. 4). Дифференцируя полученные кривые, строили зависимости скорости разложения  $K$  от степени разложения образца (от количества выделив-

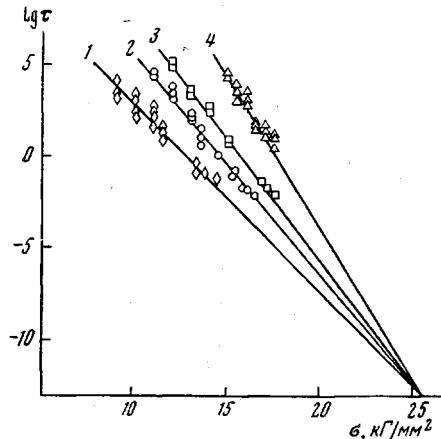


Рис. 1. Зависимость  $\lg \tau$  от  $\sigma$  для НЦ при температурах: 1 — 70; 2 — 30; 3 — 10; 4 — -50°

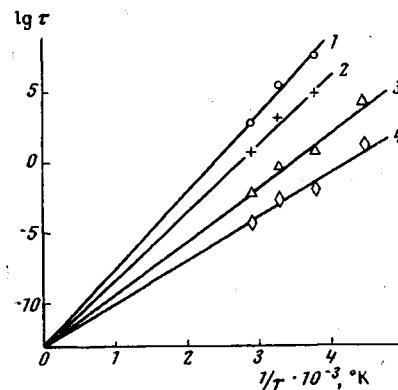


Рис. 2. Зависимость  $\lg \tau$  от  $1/T$  для НЦ при разных напряжениях  $\sigma$ : 1 — 10; 2 — 12; 3 — 15; 4 — 17 кГ/мм²

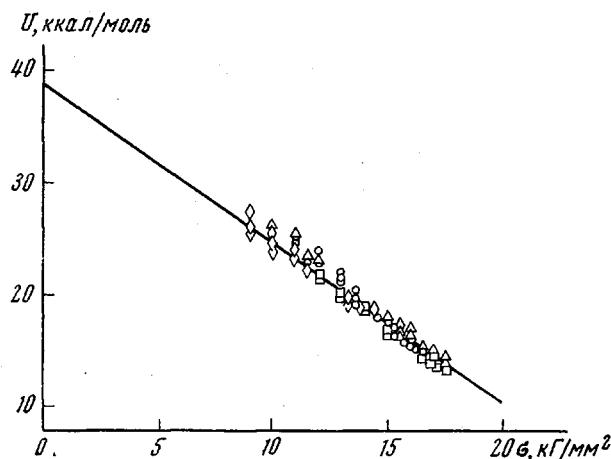


Рис. 3. Зависимость энергии активации процесса механического разрушения от напряжения

шихся летучих продуктов), т. е.  $K = (\partial / \partial t) \cdot (\Delta W / W) = f(\Delta W / W)$ . Известно [9, 10], что термическое разложение НЦ в условиях, когда продукты распада непрерывно отводятся, протекает по закону, близкому к закону реакций первого порядка. Это означает, что зависимости  $K = f(\Delta W / W)$  должны быть близкими к прямолинейным на участках, где влиянием примесей на термическое разложение НЦ можно пренебречь. Данные рис. 5 показывают, что такие участки кривых ( $K = f(\Delta W / W)$ ) можно действительно с некоторым приближением считать линейными. Пользуясь принятым в подобных случаях методом обработки [12] (хотя он не является достаточно строгим) и экстраполируя приблизительно линейные участки  $K = f(\Delta W / W)$  на значение  $\Delta W / W = 0$ , соответствующее началу опыта,

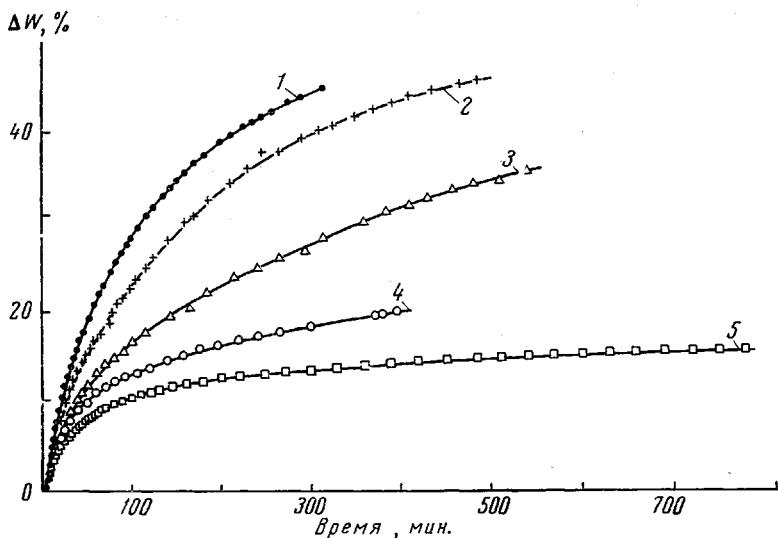


Рис. 4. Зависимость относительной потери веса образца (выход летучих продуктов)  $\Delta W$  от времени термораспада для НЦ при разных температурах: 1 — 167; 2 — 161; 3 — 153; 4 — 144; 5 — 132°

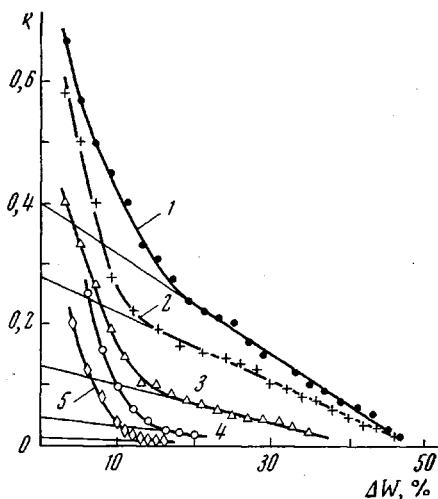


Рис. 5

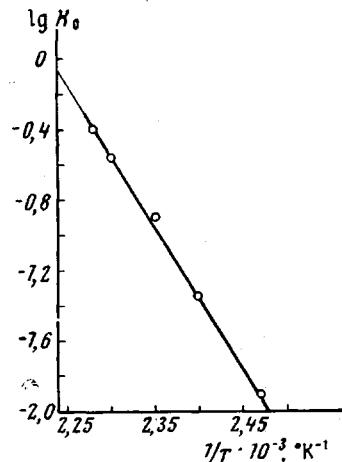


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости термораспада  $K$  НЦ от относительной потери веса образца (выхода летучих продуктов) при разных температурах: 1 — 167; 2 — 161; 3 — 153; 4 — 144; 5 — 132°

Рис. 6. Зависимость  $\lg K_0$  от  $1/T$  для НЦ

можно получить начальную скорость распада  $K_0 = K_{\Delta W/W \rightarrow 0}$ , а затем построить зависимость  $\lg K_0$  от  $1/T$  (рис. 6). Энергия активации  $E$  процесса термического распада НЦ, определенная по наклону прямой  $E = 4,6 \frac{\partial(\lg K_0)}{\partial(10^3/T)}$ , оказалась равной 37 ккал/моль.

**Обсуждение результатов.** Из приведенных данных видно, что энергии активации механического разрушения и термического распада НЦ в пределах ошибок опытов совпадают (точность определения  $U_0$  и  $E$  не превышает  $\pm 1$  ккал/моль). Из этого опытного факта можно было бы сделать вывод о полной идентичности элементарных актов механического разру-

шения и термического разложения НЦ. Однако ясно, что такой вывод был бы преждевременным и его нельзя делать только на основании совпадения  $U_0$  и  $E$ . В принципе такое совпадение могло оказаться случайным, и оно не исключает, например, предположения, что в основе разрушения лежат не акты разрывов химических связей в макромолекулах, а акты проскальзывания молекул друг относительно друга. Кроме того, надо иметь в виду, если и придавать этому совпадению определенное значение, что процесс термодеструкции полимеров в общем случае является сложным цепным процессом, включающим акты инициирования, передачи и обрыва цепи. Поэтому энергия активации термодеструкции является сложной характеристикой суммарного процесса. Факт количественного совпадения ее с энергией активации процесса механического разрушения, конечно, может означать, что и этот процесс настолько же сложен и может рассматриваться как цепной [14], но ему, как уже говорилось, можно найти и иное объяснение.

Изложенные соображения необходимо принимать во внимание. Тем не менее мы полагаем, что нельзя игнорировать и тот факт, что для большинства исследованных полимеров имеет место хорошее количественное совпадение значений энергий активации  $U_0$  и  $E$ . Интересно, что такое совпадение наблюдается даже для таких полимеров, процесс термодеструкции которых начинается с отрыва боковых групп от макромолекулы. К ним можно отнести упоминавшийся выше ПВХ, а на основе данной работы и НЦ. Все это показывает, что опыты по сопоставлению энергий активации процессов механического разрушения и термической деструкции различных по строению и свойствам полимеров не потеряли еще своей актуальности и получаемые в этих опытах данные несут ценную информацию.

С другой стороны, ясно, что наряду с продолжением подобных опытов, для окончательного суждения о физическом смысле  $U_0$ , а следовательно, и о природе элементарных актов, лежащих в основе разрушения, необходимо использование прямых методов, способных следить за этими элементарными актами. К таким методам следует отнести, прежде всего, метод ЭПР, способный следить за образованием свободных радикалов при разрушении [15] и за вторичными радикальными реакциями [16], а также метод масс-спектрометрии, позволяющий изучать летучие продукты, образующиеся вследствие вторичных радикальных реакций [17, 18].

Применение этих методов к исследованию процессов термодеструкции и механического разрушения такого полимера, как НЦ, может внести важный вклад в выяснение причины равенства энергии  $U_0$  и  $E$  для НЦ, обнаруженного в данной работе.

### Выводы

1. Изучение кинетики механического разрушения и термической деструкции нитратцеллюлозы (НЦ) показало, что энергии активации этих процессов совпадают по величине и равны примерно 37—39 ккал/моль.

2. Факт совпадения энергий активации процессов механо- и термодеструкции НЦ позволяет предполагать, что в основе обоих процессов лежат термофлуктуационные акты инициирования разрывов химических связей, однако нельзя считать их полностью идентичными, а также считать такой вывод однозначным.

3. Для объяснения указанного факта и более детального выявления смысла фигурирующей в уравнении для долговечности энергии активации процесса механического разрушения  $U_0$  необходимы дальнейшие опыты с применением прямых методов, способных следить за развитием элементарных актов процессов механо- и термодеструкции.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева  
Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
10 XII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1703, 1962.
2. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964.
3. М. П. Вершинина, К. В. Конт, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., А9, 1608, 1967.
4. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Механика полимеров, 1968, 467.
5. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, 46.
6. А. В. Амелин, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Механика полимеров, 1967, 80.
7. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
8. S. L. Madorsky, S. Straus, J. Res. Natl. Bur. Standards, A63, 261, 1959.
9. К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывных веществ, изд-во «Наука», 1966, стр. 32.
10. К. К. Андреев, Б. С. Самсонов, Сб. Теория взрывчатых веществ, изд-во «Высшая школа», 1967, стр. 7.
11. Э. Е. Томашевский, А. И. Слудкер. Заводск. лаб., 29, 934, 1963.
12. S. L. Madorsky, Thermal degradation of organic polymer, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964.
13. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 9, 133, 1952.
14. В. А. Закревский, Диссертация, 1969.
15. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, В. А. Закревский, Физика твердого тела, 3, 2841, 1961.
16. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 1699, 1968.
17. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., 8, 834, 1966.
18. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Физика твердого тела, 8, 2364, 1966.

УДК 541.64:678.652

## ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФТАЛИМИДИНОВЫЕ ГРУППЫ

*B. A. Сергеев, V. B. Коршак, V. K. Шитиков*

Ранее [1—4] нами были получены термогенеративные полимеры на основе бисфенолов, содержащих лактонные группы и изучены их свойства. Было показано, что такие полимеры являются термостойкими и при пиролизе с высоким выходом образуют карбонизированный остаток.

Как известно [5, 6], при взаимодействии фталеинов с первичными аминами кислород лактонного цикла легко замещается на азот и при этом происходит образование соответствующего фталимидина.

В этой связи нам казалось интересным изучить термостойкость полимерных соединений, содержащих фталимидиновые группы. Для этого по описанным в литературе методикам [5, 6] нами были синтезированы 3,3-бис-(*n*-оксифенил)фталимидин и 2-фенил-3,3-бис-(*n*-оксифенил)фталимидин, а затем поликонденсацией их в растворе в спирте с формальдегидом были получены соответствующие полимеры. На первой стадии поликонденсации были получены резолы, хорошо растворимые в ацетоне, спирте, диоксане и других органических растворителях. Нагреванием при 180° в течение 1—1,5 час. их переводили в неплавкое и нерастворимое состояние обычными методами химического формования. Аналогично был получен резит на основе анилинфталиена.

В табл. 1 приведены результаты динамических термогравиметрических испытаний полимерных соединений различного строения в среде аргона при повышении температуры до 900° в течение 1 часа. В этой же таблице для сравнения приведены результаты динамических термогравиметрических испытаний *m*-фенилендиаминформальдегидного и анилинформальдегидного полимеров, исследованных ранее [8].