

когда концентрация полимера по всей толщине образца еще достаточно мала. Полученная таким образом зависимость скорости полимеризации v от температуры приведена на рис. 2 (кривая I). Скорость полимеризации плавно падает с температурой и при 100° и ниже становится постоянной. Там же (кривая II) приведена зависимость $\ln(v - v_0)$ от обратной температуры, где v_0 — скорость полимеризации при 100°K . Из этой зависимости следует, что при полимеризации происходит два процесса. Скорость первого не зависит от температуры. Второй процесс с энергией активации $E \sim 1,4 \text{ ккал/моль}$. При температуре ниже 100°K вклад активационного процесса незначителен, и скорость реакции определяется в основном безактивационным процессом. Механизм безактивационного процесса пока не ясен. Предположению, что таким процессом является димеризация, противоречит очень широкий и бесструктурный спектр поглощения образующегося продукта при низкой температуре.

На кривой III (рис. 2) представлена зависимость времени индукции от обратной температуры, где величина, пропорциональная этому времени, определялась экстраполяцией линейного участка кинетической кривой до величины нулевого выхода. Из совпадения этой кривой с зависимостью скорости полимеризации от температуры и при предположении мономолекулярного механизма обрыва цепи получаем, что энергия активации обрыва цепи E_0 равна $1,5 \text{ ккал/моль}$ при высоких температурах. Тогда для энергии активации роста цепи E_p получаем $2,9 \text{ ккал/моль}$, поскольку $E = E_p - E_0$.

Пользуемся случаем выразить благодарность Е. Б. Гордону за обсуждение полученных в работе результатов.

Выводы

Полученные результаты по температурной зависимости скорости фотополимеризации монокристаллов параэтиенилбензола показывают, что скорость полимеризации монотонно уменьшается с понижением температуры и при температуре ниже $\sim 100^\circ\text{K}$ становится постоянной и температурно независимой.

Процесс полимеризации можно представить как сумму активационного и безактивационного процессов.

Институт физики твердого тела
АН СССР

Поступила в редакцию
29 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Броуде, В. Г. Гольданский, Д. А. Гордон, Химия высоких энергий, 2, 165, 1968.
2. В. Л. Броуде, С. П. Крылова, Высокомолек. соед., Б13, 372, 1971.

УДК 541.64:539.37

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНОГО БОРНОГО АНГИДРИДА

Г. М. Барченев, Г. Д. Абросимова

Начиная с классических работ Захариазена, большинство исследователей придерживается того мнения, что в основе строения стеклообразующих окислов, например, таких как стеклообразные SiO_2 и B_2O_3 , лежат непрерывные пространственные или линейные структуры. К такой точке зрения приходят авторы монографий о неорганических стеклах [1—4]. Эти особенности структуры свидетельствуют о том, что стеклообразователи являются неорганическими полимерами.

Наиболее распространенным методом исследования механического поведения полимеров в различных физических состояниях является метод термомеханических кривых Каргина и Соголовой [5, 6]. Под термомеханической кривой понимается, в частности, температурная зависимость деформации образца при заданной нагрузке в процессе нагревания с постоянной скоростью.

Термомеханический метод оказался весьма чувствительным к полимерной структуре неорганических стекол. Сначала Козловская и Келер [7, 8], затем [9–11] при кручении стеклянных стержней с малыми напряжениями сдвига (порядка $0,1 \text{ кГ/см}^2$) наблюдали на термомеханических кривых различных неорганических стекол горизонтальную площадку, расположенную выше температуры стеклования T_c . В той же температурной области при более высоких напряжениях наблюдалось вязкое течение. Такое пове-

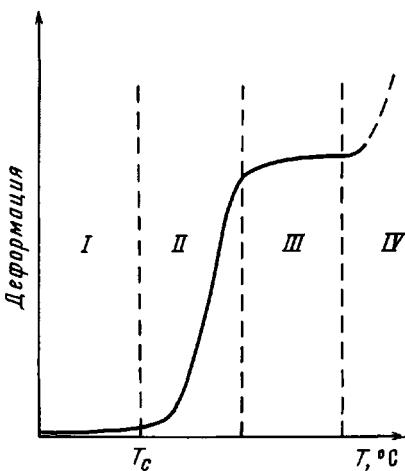


Рис. 1

Рис. 1. Термомеханическая кривая, полученная при кручении стеклянного стержня при напряжении порядка $0,1 \text{ кГ/см}^2$

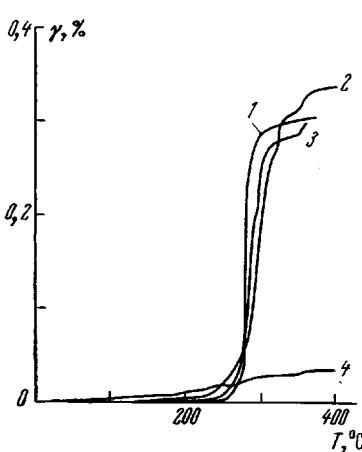


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые при кручении борного ангидрида с напряжением $0,1 \text{ кГ/см}^2$ с разными тепловыми историями (см. текст)

дение неорганических стекол, с одной стороны, объяснялось проявлением в них высокоэластических свойств, с другой – существованием в стеклах непрочной пространственной структуры, ответственной за низкие пределы текучести (порядка $0,1 \text{ кГ/см}^2$).

При рассмотрении деформационных свойств неорганических стекол при малых напряжениях можно выделить несколько температурных областей, отличающихся друг от друга различными закономерностями развития деформации. Особенно ярко это проявляется при изучении термомеханических свойств. Так, термомеханическую кривую (рис. 1), полученную при кручении отожженного вблизи T_c стеклянного стержня при малых напряжениях, можно разбить на несколько участков: в области I материал находится в упруго-твёрдом состоянии, деформация очень мала, а модуль упругости высок; в области II наблюдается постепенный выход на горизонтальную площадку (переходная область); в области III расположена горизонтальная площадка, где стекло при малых напряжениях находится в высокоэластическом состоянии с малыми значениями модуля упругости; в области IV наблюдается вязкое течение.

Нами на установке по определению реологических свойств неорганических стекол [12] проводилось исследование деформационных свойств при кручении образцов стеклообразного B_2O_3 , являющегося линейным неорганическим полимером с

$T_c = 230^\circ$. Образцы — стержни квадратного сечения со стороной квадрата от 1 до 1,5 мм, длиной 30—40 мм выпиливали из массивного материала марки ч.д.а. Составные образцы, спаянные через коваровые наконечники с переходниками квадратного сечения (4×4 мм), жестко соединяли с электрическими датчиками, задающими различные крутящие моменты и регистрирующими угловое отклонение. На установке можно изучать термомеханические кривые путем измерения угловой деформации либо через малые интервалы температур, либо непрерывно, записывая на двухкоординатном самописце по одной оси координат температуру, по другой — угол кручения, а также кривые ползучести путем измерения угла кручения с течением времени.

При проведении эксперимента было обнаружено, что деформация термомеханических кривых борного ангидрида при малых напряжениях зависит от тепловой предыстории исходных образцов (рис. 2). Кривая 1 соответствует образцу, отожженному вблизи T_c . Кривая 2 получена с образ-

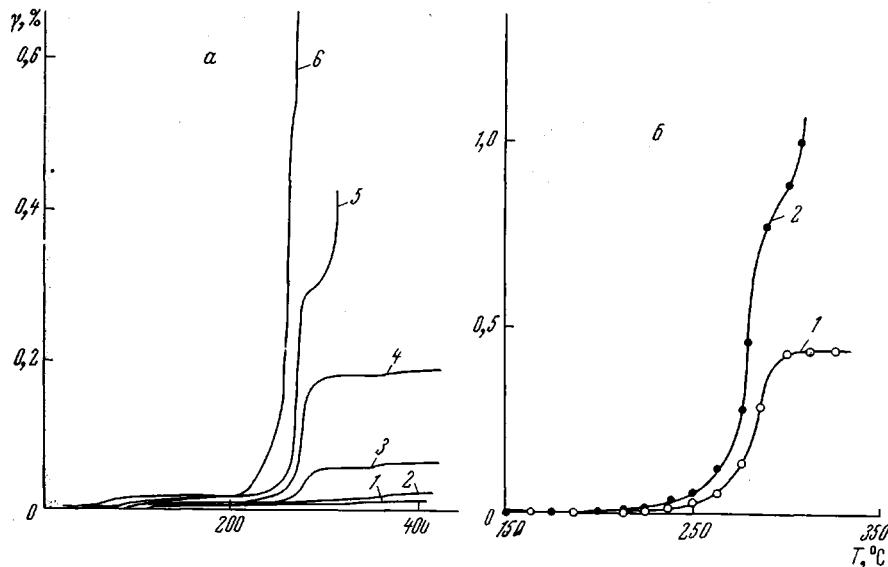


Рис. 3. Термомеханические кривые при кручении борного ангидрида, прошедшего термообработку при 300° в течение 30 мин. (а) и без термообработки (б)
Напряжение, kG/cm^2 : а — 0,04 (1); 0,08 (2); 0,12 (3); 0,24 (4); 0,50 (5); 1,00 (6);
б — 0,10 (1); 0,15 (2); нагревание со скоростью 3 град/мин

ца, предварительно нагревенного до 300° (область III) и, после кратковременной выдержки (~3 мин.) охлажденного до комнатной температуры. Кривая 3 снята с образца, термообработанного в течение длительного времени (30 мин.) при 270° (область II). Высокоэластические модули сдвига образцов, соответствующие кривым 1—3, близки и равны в среднем $0,3 \text{ kG}/\text{mm}^2$. Ход термомеханической кривой резко меняется после длительной термообработки в области III. Так, кривая 4 получена с образца, предварительно выдержанного в течение 30 мин. при 300° (область III). Высокоэластический модуль сдвига, соответствующий кривой 4, равен $4 \text{ kG}/\text{mm}^2$ и на порядок превышает высокоэластические модули, соответствующие кривым 1—3.

Вместе с высокоэластическим модулем заметно возрастает и предел текучести образцов, прошедших термообработку в области III. Для образцов, предварительно выдержанных в течение 30 мин. при 300° (область III), горизонтальная площадка на термомеханических кривых вырождается в перегиб при напряжении $1 \text{ kG}/\text{cm}^2$ (рис. 3, а). При меньших напряжениях проявляются высокоэластические свойства. Для образцов, не подвергнутых термообработке в области III, предел текучести равен $0,15 \text{ kG}/\text{cm}^2$ (рис. 3, б).

Рост высокоэластического модуля сдвига и предела текучести стеклообразного борного ангидрида, прошедшего термообработку в области III, свидетельствует об упрочнении пространственной структуры стекла, ответственной за проявление высокоэластических свойств. Кроме структурирования, может наблюдаться и кристаллизация исследуемого стекла. Однако борный ангидрид, являющийся одним из типичных стеклообразователей, кристаллизуется лишь в строго определенных условиях [13, 14]: при $500^{\circ}-600^{\circ}$ под давлением 35 000–40 000 атм.

Разные деформационные свойства силикатных стекол в областях II и III наблюдали ранее Козловская и Келер [7, 8] при кручении стеклянных стержней в режиме ползучести и при снятии петель гистерезиса с малыми напряжениями порядка $0,1 \text{ кГ/см}^2$. Они обнаружили, что в области II может наблюдаться деформация, значительно большая по величине, чем в

области III. Эта деформация с течением времени непрерывно возрастает, а при разгрузке возникает остаточная деформация. Напротив, в области III кривая ползучести выходит на насыщение (достигается постоянная по величине деформация), при этом в отличие от области II деформация практически обратима. Козловская и Келер [7, 8] проводили эксперимент в режиме ползучести и при снятии петель гистерезиса только при температуре опыта, не подвергая исследуемые образцы различным режимам термообработки. По всей вероятности, именно поэтому они не смогли указать причины наблюдаемой ими аномалии. Однако ее можно объяснить, если исходить из процессов структурирования неорганических стекол, протекающих в области III.

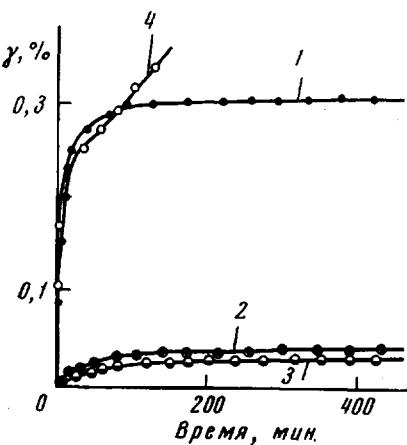
С этой целью мы провели аналогичные исследования в режиме ползучести

Рис. 4. Ползучесть при кручении образцов борного ангидрида, выдержаных при постоянной температуре в течение 30 мин. (см. текст)

на стеклообразном B_2O_3 . При напряжении $0,1 \text{ кГ/см}^2$ и длительном наблюдении мы также получили большую деформацию при температуре в области II, равной 270° (рис. 4, кривая 1), а при 300° (область III) наблюдали на порядок меньшую деформацию (кривая 2). В обоих случаях перед приложением нагрузки образцы выдерживали в течение 30 мин. при температуре опыта.

Как и следовало ожидать, картину ползучести при 270° можно резко изменить, если перед нагружением образец заструктурить в области III. Кривая 3 получена при 270° на образце, предварительно выдержанном 30 мин. при 300° (область III), а затем охлажденном до температуры опыта. Кривая 3 располагается значительно ниже кривой 1 и практически совпадает с кривой 2, полученной на образце, для которого температура выдержки и опыта, равная 300° , лежит в области III. Таким образом, аномалия деформационных свойств неорганических стекол, обнаруженная Козловской и Келером [7, 8], действительно является следствием процессов структурирования, протекающих в неорганических стеклах в области III.

На примере стеклообразного B_2O_3 мы показали, что структурирование полимерных образований этого стекла охватывает интервал температур $300-340^{\circ}$. При 350° мы снова получили большую деформацию (рис. 4, кривая 4) так же, как и при температурах в области II. По всей вероятности, при 350° высокая подвижность элементов структуры стекла препятствует структурированию полимерных образований B_2O_3 .



Выводы

1. Рост высокоэластического модуля сдвига и предела текучести стеклообразного B_2O_3 , прошедшего термообработку в области III, свидетельствует о протекании процессов структурирования при температурах этой области.

2. Процессы структурирования неорганических стекол, протекающие в области высокоэластического состояния, являются причиной аномалии деформационных свойств стекол, обнаруженной Козловской и Келером.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
30 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Тарасов, Новые вопросы физики стекла, Стройиздат, 1959.
2. Г. М. Бартенев, Строение и механические свойства неорганических стекол, Стройиздат, 1966.
3. Г. Роусон, Неорганические стеклообразующие системы, изд-во «Мир», 1970.
4. А. А. Аппен, Химия стекла, изд-во «Химия», 1970.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
7. Э. К. Келер, Е. М. Козловская, Докл. АН СССР, 116, 221, 1957.
8. Е. М. Козловская, Стеклообразное состояние, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 378.
9. Г. М. Бартенев, А. С. Еремеева, Высокомолек. соед., 2, 508, 1845, 1960; 3, 740, 1961.
10. Г. М. Бартенев, А. С. Еремеева, Коллоидн. ж., 21, 249, 1959.
11. А. С. Еремеева, Г. М. Бартенев, Стеклообразное состояние, изд-во «Наука», 1965, стр. 416.
12. Г. М. Бартенев, Г. Д. Абросимова, Д. Д. Фролов, Заводск. лаб., 35, 232, 1969.
13. F. Dachille, R. Roy, J. Amer. Chem. Soc., 42, 78, 1959.
14. I. D. Mackenzie, W. F. Claussen, J. Amer. Chem. Soc., 44, 79, 1961.

УДК 541.64:547.87

ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СИММЕТРИЧНЫЙ ТРИАЗИНОВЫЙ ЦИКЛ

Д. Ф. Кутепов, С. А. Гласко

В настоящее время промышленность выпускает олигоэфиракрилатные смолы различных марок, например ТГМ-3, МГФ-9 и др. Однако существенным недостатком полимеров на основе этих смол является их сравнительно невысокая термостойкость. Известно [1], что введение в полимерную цепь симметричного триазинового цикла значительно повышает термостойкость полимеров.

Целью настоящей работы является исследование реакций получения олигоэфиракрилатов (ОЭА), содержащих симметричный триазиновый цикл и изучение их свойств.

ОЭА синтезировали ступенчатой конденсационной теломеризацией [2] в среде *o*-ксилола с применением в качестве катализатора *n*-толуолсульфокислоты (*n*-TCK) и ингибитора — гидрохинона. В качестве гидроксил-содержащих компонентов использовали диолы симметричного триазина: 2-фенил-4,6-бис-(2-оксиэтокси)-1,3,5-триазин (ФОЭ) [3] и 2-дифениламино-4,6-бис-(2-оксиэтокси)-1,3,5-триазин (ДФОЭ) [4]. Из кислотных компонентов применяли адипиновую, себациновую кислоты и фталевый ангирид.