

яении напряженного состояния образца (рис. 2). Участки роста напряжения в каждом цикле, так же как и для ориентированных образцов, могут быть описаны уравнением

$$\Delta v = v_0 - v = \alpha \sigma,$$

где  $\Delta v$  — сдвиг частоты,  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности,  $\sigma$  — напряжение. Коэффициент  $\alpha$  для первого цикла, определенный по данным рис. 2, б, составил  $\approx 50 \text{ см}^{-1} \cdot \text{мм}^2 / \text{kГ}$ . Так как характер первого цикла изменений при механическом нагружении и при фотоокислении совпадает наиболее полно, то, по-видимому, величину напряженного состояния при фотоокислении можно оценить по уравнению  $\Delta v = \alpha \sigma_{\text{ф.о.}}$ , используя полученное при деформировании ПЭ значение  $\alpha$ . Тогда расчет показывает, что величина напряжения в начальный период фотоокисления составляет  $0,4 \text{ кГ/мм}^2$ . Разрывное напряжение при одноосном растяжении ПЭ толщиной  $40-50 \text{ мкм}$  равняется  $8-10 \text{ кГ/мм}^2$ .

Таким образом, приведенные результаты показывают, что при фотоокислении ПЭ возникают внутренние напряжения, составляющие несколько процентов от величины разрывного усилия.

Производственное  
объединение «Узбыхимпласт»

Поступила в редакцию  
6 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Зацков, Высокомолек. соед., A17, 2122, 1975.
2. Н. М. Эмануэль, IV конференция по проблеме «Старение и стабилизация полимеров», Тезисы докладов, Ташкент, 1976.
3. В. Р. Регель, А. И. Случкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
4. Н. Я. Рапорт, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., A17, 738, 1975.
5. А. Н. Мелкумов, В. П. Пруткин, В. Е. Броновичкий, Л. И. Тавшунская, Механика полимеров, 1975, 353.
6. D. C. Smith, Industr. and Engng Chem., 48, 1161, 1956.
7. В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Л. П. Зайцева, Высокомолек. соед., A16, 1538, 1974.
8. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, К. С. Кашицева, Докл. АН СССР, 176, 623, 1967.
9. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1967.
10. У. Г. Гафуров, И. И. Новак, Механика полимеров, 1970, 170.

УДК 541.64:539.3

#### ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАЗРУШЕНИЯ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ СПИТОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Пичугина С. В., Разинская И. Н., Случкер А. И.*

Известно [1], что при одноосном статическом растяжении материалов с устойчивой структурой зависимость долговечности от напряжения  $\sigma$  и температуры  $T$  описывается уравнением

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

При рассмотрении разрушения как кинетического термофлуктуационного процесса коэффициентам  $U_0$  и  $\tau_0$  уравнения (1) придается смысл фундаментальных физических констант [1, 2]. В связи с этим различные аномалии процессов разрушения связываются, прежде всего, с изменением структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$ .

В таком случае изучение механизма разрушения позволяет в свою очередь делать суждения об устойчивости структуры материалов в процессе деформирования. Это особенно важно и интересно в отношении полимеров, прямое изучение надмолекулярной структуры которых

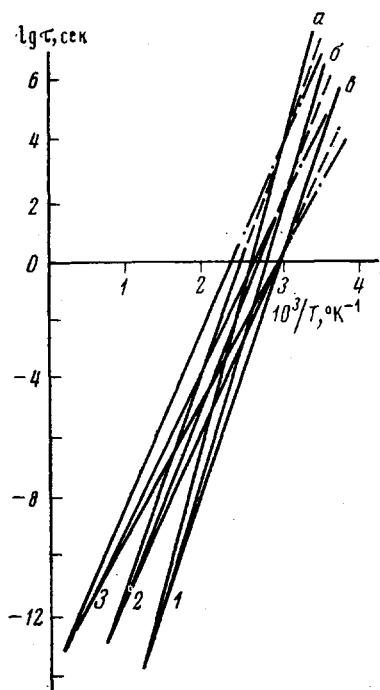


Рис. 1. Зависимость долговечности  $\tau$  от обратной температуры при различных напряжениях для ПММА с содержанием ДМЭГ: 0 (1); 3 (2) и 5% (3) при  $\sigma=4$  (а), 6 (б) и 8 кГ/мм<sup>2</sup> (в)

растворителя использовали ацетон. В таблице приведены данные  $M_c$  и плотности исследованных образцов \*.

Использованное для оценки релаксационных эффектов двойное лучепреломление образцов определяли при комнатной температуре в белом свете на поляризаторе — поляризаторе марки ПНС-125.

На рис. 1 представлены зависимости долговечности  $\tau$  от температуры при разных напряжениях для ПММА и ПММА с 3 и 5% ДМЭГ. Как видно из рисунка, для ПММА имеет место так называемый эффект «смещения полюса», т. е. данные по долговечности в координатах  $lg \tau - \frac{1}{T}$  при различных напряжениях укладываются на семейство прямых, сходящихся в одной точке — полюсе, координаты которого не  $1/T_p=0$ , как того требует уравнение (1), а сдвинуты на величину  $1/T_p \neq 0$ . Подобные результаты для ПММА известны из литературы [5]. Введение сшивющего агента сдвигает положение полюса влево.

На рис. 2, а показана зависимость положения координаты полюса  $1/T_p$  от содержания ДМЭГ. Она линейна и достигает оси абсцисс в области 6–7% ДМЭГ, т. е. при этом содержании сшивки эффект «смещения полюса» исчезает \*\*.

Анализ зависимостей  $\tau(\sigma, T)$  при смещенном полюсе и определение в этом случае кинетических характеристик — начальной энергии активации

затруднено. К таким системам относятся линейные и спищие аморфные полимеры.

С этой точки зрения в данной работе исследовали особенности температурно-силовой зависимости долговечности и деформируемости химически спищих органических стекол на основе ПММА.

Объектами исследования служили образцы ПММА с различным количеством диметакрилат-этиленгликоля (ДМЭГ) в качестве спишающего агента. Образцы получали блочней полимеризацией метилметакрилата в смеси с ДМЭГ и инициатором дициклогексилпероксидикарбонатом в количестве 0,2–0,3 вес.% в формах из силикатного стекла. Полимеризацию осуществляли в две стадии при 25 и 120° соответственно. Образцы содержали до 8 вес.% ДМЭГ. Перед испытаниями образцы отжигали при температуре 140–160° в течение 40 мин.

Температурно-силовые зависимости долговечности и кривые ползучести снимали на разрывной установке, позволяющей в течение опыта поддерживать постоянным напряжение за счет специально рассчитанного профиля рычага [2] по методике, изложенной в [3].

Характер спишки образцов оценивали по их плотности и параметрам сетки. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания при 20°. В качестве структурного параметра полимерной сетки использовали среднечисленную молекулярную массу звена, заключенную между спищиками  $M_c$ . Последнюю рассчитывали из теории равновесного набухания Флори по методике, изложенной в [4]. В качестве

\*  $M_c$  была определена Н. Ю. Авербах, за что авторы выражают ей свою признательность.

\*\* Как видно из рис. 2, а, при больших содержаниях ДМЭГ намечается тенденция к перемещению полюса в область отрицательных значений  $1/T_p$ .

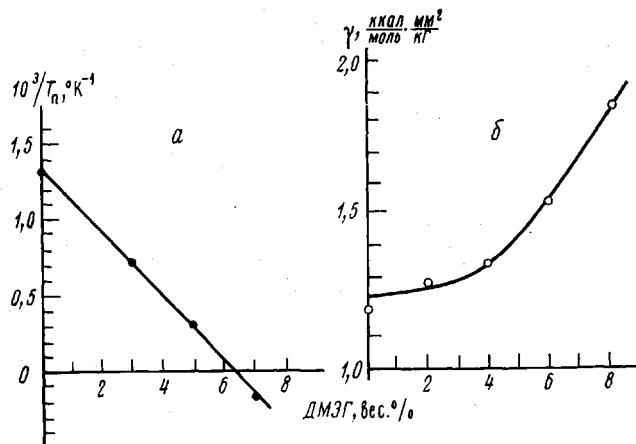


Рис. 2. Зависимость положения координаты полюса  $1/T_n$   
(а) и структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$  (б)  
от содержания ДМЭГ

ции  $U_0$  и структурно-чувствительного параметра  $\gamma$  — является в настоящее время одним из дискуссионных вопросов [2]. Мы будем следовать такому способу обработки данных  $\tau(\sigma, T)$ , когда внутри каждой серии образцов предполагается нестабильность только одного параметра уравнения (1) — величины  $\gamma$ . Данный способ подробно описан в [2, 5]. Он позволяет для каждого из «вееров» на рис. 1 оценить  $U_0$  и найти усредненное значение коэффициента  $\gamma$ .

Значения  $U_0$  для разных степеней сшивки помещены в таблице. Оказалось, что они одинаковы и равны в среднем  $\sim 32$  ккал/моль независимо от степени сшивки ПММА. Следовательно, можно полагать, что в основе разрушения исследованных образцов лежат разрывы одних и тех же напряженных химических связей.

**Начальная энергия активации процесса  
разрушения  $U_0$ , значения среднечисленной  
молекулярной массы звена между сшивками  $M_c$  и  
плотности  $d$  при различном содержании  
ДМЭГ в ПММА**

Содержание ДМЭГ в ПММА, вес. %	$U_0$ , ккал/моль	$M_c$	$d$ , г/см <sup>3</sup>
0	30	—	1,1822
2	30	1130	1,1864
4	31	860	1,1876
6	32	610	1,1894
8	34	450	1,1900

Остановимся подробнее на поведении структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$  в связи с увеличением содержания ДМЭГ в ПММА. Этот коэффициент, согласно [2, 6], определяется распределением внешней нагрузки по межатомным связям и является показателем перенапряжений в теле. С этой точки зрения он является мерой прочности материала: тело тем прочнее, чем уровень локальных перенапряжений в нем ниже, т. е. чем меньше  $\gamma$ .

На рис. 2, б показана зависимость  $\gamma$  от содержания ДМЭГ в ПММА. По мере увеличения количества сшивателя в системе  $\gamma$  растет, т. е. с увеличением густоты сетки увеличиваются локальные перенапряжения и падает прочность тела.

Таким образом, с увеличением степени химической спивки, с одной стороны, увеличивается стабильность структуры ПММА, что проявляется в приближении полюса к нулевому значению  $1/T_a$ . С другой стороны, идет возрастание  $\gamma$ , свидетельствующее об увеличении неоднородности материала. Последнее находит подтверждение в выводах работы [7] о статистической неоднородности сетки в спитом ДМЭГ полиметилметакрилате.

Для того чтобы проверить заключение о повышении локальных перенапряжений по мере увеличения степени спивки ПММА, обратимся к опытам по изучению деформируемости указанных систем. С этой целью снимались кривые ползучести при  $20^\circ$ .

На рис. 3 показаны графики ползучести ряда образцов при одном и том же напряжении —  $7,5 \text{ кГ/мм}^2$ . С изменением величины напряжения при

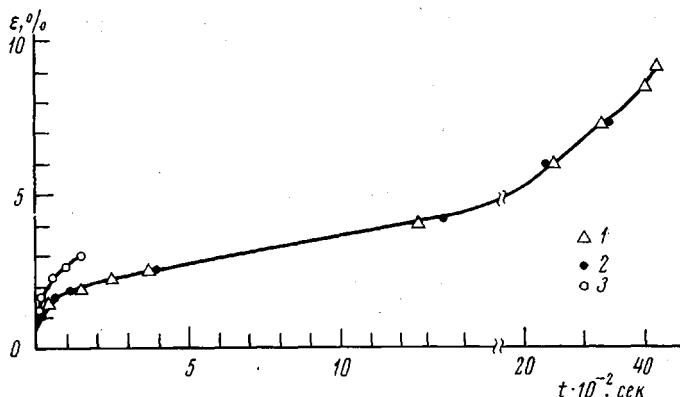


Рис. 3. Кривые ползучести при  $\sigma=7,5 \text{ кГ/мм}^2$  для ПММА (1), ПММА с 4 (2) и 6% ДМЭГ (3)

измерении ползучести зависимость  $\epsilon$  от содержания спивающего агента имеет тот же вид, что и при напряжении  $7,5 \text{ кГ/мм}^2$ . Зависимости  $\epsilon(t)$  для исходного и содержащего 4% спивки ПММА, как видно на рис. 3, оказались весьма близкими. Это удовлетворительно согласуется с результатами по долговечности тех же образцов. Действительно, из рис. 2, б видно, что примерно до 4% ДМЭГ коэффициент  $\gamma$  меняется слабо, что свидетельствует о незначительном возрастании уровня локальных перенапряжений. Поскольку скорость ползучести определяется также локальными перенапряжениями [2], то, следовательно, при низких концентрациях ДМЭГ нет оснований для значительного роста скорости ползучести. Дальнейшее же увеличение концентрации спивок меняет ситуацию. Уже при 6% ДМЭГ, как следует из рис. 3, скорость установившейся ползучести заметно возрастает.

На рис. 2, б можно видеть соответственное возрастание коэффициента  $\gamma$  при 6% ДМЭГ. Таким образом, наблюдается согласие данных по разрушению и деформированию, а, следовательно, и более обоснован вывод об увеличении уровня локальных перенапряжений по мере роста концентрации спивок в ПММА.

Еще раз подчеркнем весьма своеобразное влияние спивок на деформирование (ползучесть) полимера. Сшивание, как следует из рис. 3, резко уменьшает деформацию образцов, набирающуюся до разрыва. Это естественно, так как образующаяся пространственная сетка препятствует развитию значительных предразрывных деформаций. В то же время скорость деформирования на установившейся стадии ползучести у более спитых (6% ДМЭГ и более) образцов оказывается значительно выше. Это, как уже отмечалось, может быть связано с возросшими при спивке локальными перенапряжениями.

Указанные отличия в деформационной способности исходных и спищих образцов проявляются и на релаксационных свойствах после разрушения, которое мы оценивали по двойному лучепреломлению  $\Delta n$ . В данном случае  $\Delta n$  определяется деформацией образцов. На рис. 4 представлены временные зависимости деформации и двулучепреломления образцов после их разрушения при  $20^\circ$ . Как видно, зависимости аналогичны. Измерения показали, что через 100 сек. после разрушения у исходных и слабоспищих образцов  $\Delta n$  значительно и равно  $3-5 \cdot 10^{-4}$  в зависимости от напряжения, при котором разрушался образец. Сильноспищие образцы после разрушения имели в несколько раз более низкое значение  $\Delta n$ . Отжиг первой группы образцов после разрушения при температуре выше

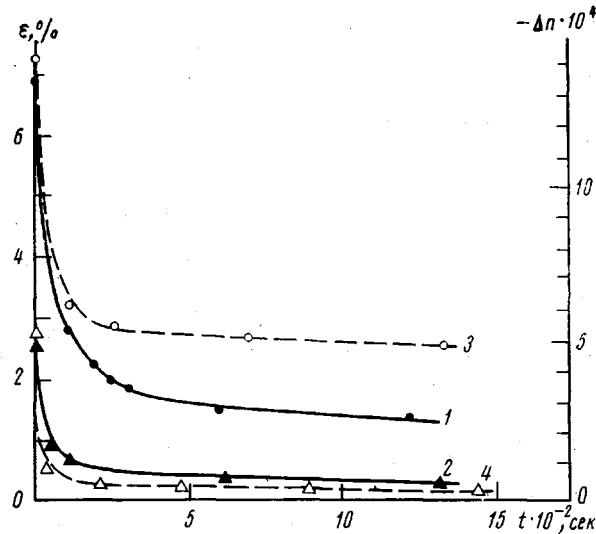


Рис. 4. Временные зависимости деформации  $\epsilon$  для ПММА (1), ПММА с 6% ДМЭГ (2) и двулучепреломления  $\Delta n$  для ПММА (3), ПММА с 6% ДМЭГ (4) после разрушения при  $\sigma=7 \text{ кГ/мм}^2$

температуры стеклования ( $140^\circ$  в течение 1 часа) приводит к практическому исчезновению двулучепреломления. Следовательно, у неспищих и слабоспищих органических стекол послеразрывные релаксационные процессы деформирования не успевают пройти при комнатной температуре. Их реализация возможна лишь в условиях нагревания до температурной области стеклования. В сильноспищих — релаксация в основном успевает пройти при комнатной температуре. Эти наблюдения согласуются с результатами работ [7, 8], где наличие двух механизмов релаксации связывается со структурными особенностями спищего ПММА.

Таким образом, изучение разрушения и деформирования спищих полиметилметакрилатных органических стекол показало, что химическая свивка полимера увеличивает устойчивость структуры полимера при его деформировании. Спщий полимер характеризуется уменьшением величины разрывного удлинения, ростом скорости установившейся ползучести и быстрыми релаксационными процессами ниже температурной области стеклования. При этом степень неоднородности материала увеличивается с ростом степени свивки. Показателем такой неоднородности служит структурно-чувствительный параметр  $\gamma$  в уравнении (1).

Авторы благодарят С. А. Аржакова за интерес к работе и обсуждение результатов.

Поступила в редакцию  
13 VI 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.
2. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
3. С. В. Пичугина, И. Н. Разинская, Л. М. Белопольский, Б. П. Штаркман, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1972, вып. 3, стр. 91.
4. Э. Е. Саид-Галиев, Итоги науки и техники, серия химия и технология высокомолек. соед., т. 4, ВИНТИ, 1973, стр. 104.
5. В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, А. И. Слуцкер, Проблемы прочности, 1974, № 2, 3.
6. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.
7. З. С. Белоконь, А. Е. Скоробогатова, Н. Я. Грибкова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A18, 2772, 1976.
8. А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 211, 151, 1972.

УДК 541.64:547.241

## СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИЭФИРОВ

Алексеенко Л. А., Микитаев А. К., Шустов Г. Б.,  
Киреев В. В.

Известно, что фосфазенсодержащие полиэфиры обладают самозатухающими свойствами, повышенной термостойкостью и рядом других ценных свойств [1–3]. С целью получения негорючих полиэфиров в настоящей работе исследована поликонденсация смеси дихлорангидридов терефталевой (ДХАТК) и изофталевой кислот (ДХАИК) с ароматическими бисфенолами. В качестве последних использовали фосфазенсодержащие бисфенолы общей формулы:  $(\text{PhO})_4\text{P}_3\text{N}_3(\text{OROH})_2$ , где R=*n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (I), —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— (II), а также дифенилолпропан (III), дихлордиан (IV) и олигомерный сульфон (V).

Синтез фосфазенсодержащих полиэфиров осуществляли низкотемпературной акцепторно-катализитической поликонденсацией в растворе в течение 1–2 час. при 20°. Фосфазенсодержащие бисфенолы I, II и бисфенолы III–V брали в весовых соотношениях 20 : 80 – 50 : 50 соответственно. К растворенным в дихлорэтане бисфенолам и расчетному количеству тритиламина добавляли смесь ДХАИК и ДХАТК (80:40). Полученный сополиэфир высаждали в гексане. Приведенную вязкость 0,5%-ных растворов полимера измеряли в хлороформе при 20°.

В настоящей работе путем акцепторно-катализитической поликонденсации получены сополиэфиры с различным содержанием в цепи фосфазеновых бисфенолов. Строение сополиэфиров подтверждено данными элементного анализа (таблица) и ИК-спектроскопии. Наличие полос поглощения, соответствующих связям P=N (1160–1220 см<sup>-1</sup>), колебаниям *m*- и *n*-замещенных бензольных колец (720 и 825 см<sup>-1</sup>), C—O—C-связи (920–940 см<sup>-1</sup>), P—O—C-связи (1030–1050 см<sup>-1</sup>), C=O-группы (1710 см<sup>-1</sup>) [4], свидетельствует о прошедшей совместной поликонденсации ДХАТК, ДХАИК и бисфенолов I–V.

Увеличение содержания фосфазеновых бисфенолов, как следует из таблицы, приводит к понижению выхода полимера, его приведенной вязкости, а также ухудшению физико-механических свойств. Это обусловлено, по-видимому, возникновением стерических препятствий при участии в поликонденсации бисфенолов I и II и их меньшей реакционной способностью по сравнению с бисфенолами III–V. Поэтому далее исследовали сополиэфиры, синтезированные при содержании бисфенолов I, II в исходной смеси, не превышающем 20 вес. %.

По данным термомеханических испытаний температуры течения сополиэфиров находятся в пределах 150–250°. Потеря в весе при нагревании на воздухе начинается при 250°, а при 500° коксовый остаток составляет 50%.