

совпадают с экспериментальными данными. Это позволяет заключить, что динамическая и статическая упругость полимера обусловлена изменением объема, а релаксация напряжения и температуры заключается в установлении равновесного объема и диссипации упругой энергии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л.: Наука, 1975. 424 с.
2. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 153 с.
3. Вотинов М. П., Кувшинский Е. В. Ж. техн. физики, 1955, т. 25, № 12, с. 2157.
4. Анисимов С. П., Володин В. П., Орловский И. Ю., Федоров Ю. Н. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 1, с. 77.
5. Володин В. П., Федоров Ю. Н. В кн.: Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Воронеж: Воронежск. политехн. ин-т, 1981. 260 с.
6. Володин В. П., Андреева И. Н., Вавилова И. И., Машкова Л. В., Смирнова З. И., Федоров Ю. Н. Пласт. массы, 1978, № 7, с. 46.

Ленинградский политехнический  
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
11.X.1982

УДК 541.64:539.3

### О СВЯЗИ МЕЖДУ ПРОЧНОСТНЫМИ И РЕЛАКСАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ЭПОКСИДНЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Смирнов Ю. Н., Иржак В. И., Розенберг Б. А.*

Известно [1, 2], что прочность полимерного материала в стеклообразном состоянии в значительной степени определяется его релаксационными свойствами. Так, в рамках уравнения Гриффитса разрывная прочность тем выше, чем больше эффективная энергия разрушения  $\gamma$ , а эта величина в полимерных системах практически целиком определяется диссипативными потерями [3, 4], т. е. характером релаксационных процессов. Если для ударных нагрузок имеются определенные данные, указывающие на взаимосвязь разрушения с  $\beta$ -релаксацией [5–7], то в случае статических испытаний при комнатной температуре далеко не ясно, с подвижностью каких именно кинетических единиц можно связать разрушение.

Действительно, когда в полимере под нагрузкой развивается собственно разрушение (разрыв химических связей и нарушение сплошности материала) и трещина движется со скоростью, близкой к скорости звука, релаксационные процессы, чтобы обеспечить эффективное диссирирование приложенной энергии, должны иметь тот же порядок по скорости, т. е. основную роль в этом случае должны играть мелкомасштабные процессы, в лучшем случае  $\beta$ -процесс.

Однако распространению трещины часто предшествует стадия микродеформирования (микропластического течения в устье развивающейся трещины [8–10]). В этих условиях, учитывая возможное снижение активационного барьера из-за локальных концентраций напряжений в устье трещины, локального разогревания полимера до температуры стеклования и ряда других факторов, можно ожидать развития крупномасштабных молекулярных движений сегментального типа. В последнем случае структурные элементы, ответственные за  $\alpha$ -процесс, будут определять характер микропластического течения в зоне разрушения и, следовательно, степень диссириования энергии разрушения, т. е. величину  $\gamma$ .

Выполненное нами исследование статических и динамических свойств густосетчатых эпоксидных полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина и фенолоформальдегидных смол новолачного типа с переменным соотношением исходного содержания эпоксидных и фенольных групп

позволило установить ряд особенностей, раскрывающих характер связи между прочностными и релаксационными свойствами этих полимеров.

Динамические механические испытания проводили на торсионном маятнике по методу резонансных колебаний в интервале частот от 10 до 100 Гц, а статические испытания на разрыв — при комнатной температуре на машине марки 1231У-10 при скорости деформирования 1 мм/мин.

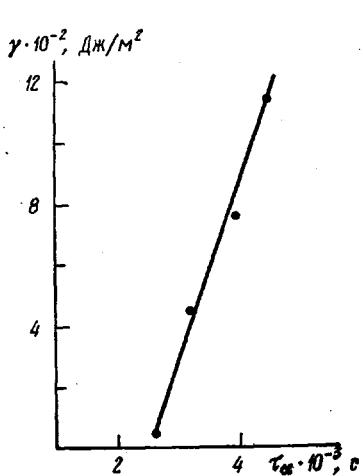


Рис. 1

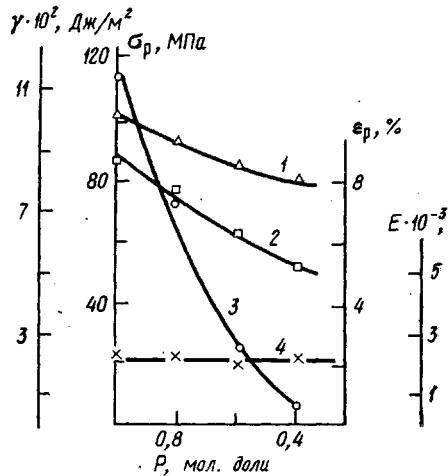


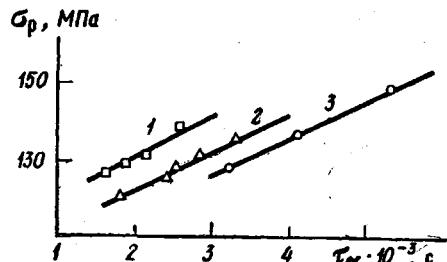
Рис. 2

Рис. 1. Корреляция между удельной поверхностной энергией разрушения и временем релаксации  $\alpha$ -процесса

Рис. 2. Зависимости прочности при растяжении  $\sigma_p$  (1), деформации при разрушении  $\epsilon_p$  (2), удельной поверхностной энергии разрушения  $\gamma$  (3) и модуля упругости при растяжении  $E$  (МПа) (4) от соотношения  $P$  фенольных и эпоксидных групп

Во-первых, обнаружено, что величина поверхностной энергии  $\gamma$  (при 20°) не коррелирует с фоном внутреннего трения, т. е. со значением тангенса механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  при 20°, в то время как наблюдается прямая корреляция между величиной  $\gamma$  и временем релаксации  $\tau_\alpha$  в точке максимума механических потерь в области  $\alpha$ -перехода (рис. 1). Увеличение  $\tau_\alpha$  сопровождается ростом значений величины  $\operatorname{tg} \delta$ , а также площади пика  $\alpha$ -релаксации, т. е. ростом внутреннего трения в области  $\alpha$ -перехода.

Рис. 3. Корреляция между прочностью при растяжении и временем релаксации  $\alpha$ -процесса эпоксидных сетчатых полимеров на основе диглицидного эфира резорцина и 2,6-диаминопиридинина, модифицированных диглицидным эфиром диэтиленгликоля (10, 20, 30, 40 мол. %) (1), поливинилбутирилам (1, 2, 3, 4, 6 мол. %) (2) и  $\beta$ -николином (0,5; 1,0; 2,0; 4 мол. %) (3)



Во-вторых, поскольку модуль упругости при растяжении для этих полимеров не меняется (рис. 2), изменение прочностных показателей обусловлено исключительно изменением их релаксационных свойств, т. е. изменением значений  $\gamma$ .

Таким образом, для исследованного материала характер  $\alpha$ -процесса является решающим фактором, определяющим прочность полимерного материала. Аналогичная закономерность наблюдается для целого ряда модифицированных эпоксидных полимеров, причем проявляется она в виде прямой корреляции между  $\sigma_p$  и  $\tau_\alpha$  (рис. 3).

Поскольку величина времени релаксации обычно [11] характеризует

эффективный размер кинетической единицы соответствующего релаксационного процесса, суть наблюдаемых закономерностей, по-видимому, заключается в следующем: чем больше эффективный размер кинетической единицы, принимающей участие в сегментальном движении, тем больше активационный объем микродеформирования (или размер зоны пластической деформации) и, следовательно, тем больше энергии диссирируется при микроупругом течении.

Очевидно, что этот же эффект лежит в основе линейной корреляции между  $\sigma_{\text{сж}}$  и эффективной энергией активации сегментального движения, наблюдавшейся ранее [12] для целого ряда линейных полимеров.

Таким образом, корреляция параметров сегментального движения с величинами, характеризующими интенсивность релаксационных процессов, а также непосредственно с прочностными показателями свидетельствует о том, что и в случае густосетчатых эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии сегментальное движение ответственно за величину диссириющейся энергии при статическом нагружении этих материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1971, с. 292.
2. Бартенев Г. М., Разумовская И. В. Докл. АН СССР, 1960, т. 133, № 2, с. 341.
3. Felbeck D. K., Brown E. Welding J. Res. Suppl., 1955, v. 34, № 4, p. 510.
4. Берри Дж. П. В кн.: Разрушение. М.: Мир, 1976, т. 7, ч. 2, с. 21.
5. Wada J., Kazahara T. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 9, p. 1661.
6. Heijboer J. J. Polymer Sci. C, 1958, 16, № 7, p. 3765.
7. Sacher E. A. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 5, p. 1421.
8. Gent A. N. J. Mater. Sci., 1973, v. 5, № 4, p. 925.
9. Jeh G. S. J. Macromolec. Sci. B, 1973, v. 7, № 4, p. 729.
10. Morgan R. J., O'Neal J. Polymer Engng Sci., 1978, v. 18, № 14, p. 1081.
11. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 62.
12. Aharoni S. M. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 2, p. 3275.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
15.X.1982

УДК 541.64:542.954

#### СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ 2,2-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)- ПРОПАНА И ДИХЛОРАНГИДРИДА 1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ- (КАРБОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Микитаев А. К., Кехарсаева Э. Р., Шустов Г. Б.,  
Коршак В. В., Дорофеев В. Т.

Известно, что полиарилаты на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)-1,1-дихлорэтоксигидрофенилена и смеси дихлорангидрида терефталевой и изофталевой кислот синтезируют межфазной поликонденсацией [1, 2].

Указанные полиарилаты пригодны для получения на их основе термостойких пленок и покрытий с хорошими механическими, диэлектрическими и оптическими свойствами [3]. Использование в качестве кислотного компонента дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этоксигидрофенилена (**I**) позволяет значительно расширить ассортимент поликарбонатов, содержащих в макроцепи группу  $\text{C}=\text{CCl}_2$ . Однако в литературе отсутствуют какие-либо сведения по получению поликарбонатов на основе **I** межфазной поликонденсацией; эти полимеры представляют несомненный интерес для получения полимерных материалов с повышенной огнестойкостью и теплостойкостью.

В настоящей работе найдены оптимальные условия синтеза поликарбоната