

Эти данные также подтверждают большую склонность эпоксидиановых олигомеров к образованию флуктуационной сетки зацеплений в хлороформе по сравнению с этилцеллозольвом.

Таким образом, сольватация эпоксидиановых олигомерных молекул этилцеллозольвом из-за образования водородных связей олигомер — растворитель препятствует взаимодействию олигомер — олигомер и тем самым образованию флуктуационной сетки, и в пределе ассоциатов олигомеров в большей степени, чем сольватация хлороформом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 260 с.
3. Прокопьев В. П., Чистяков В. А., Блязман Е. М., Фаррахов А. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 714.
4. Маркевич М. А., Сахоненко Л. С., Ошмян В. Г., Пекарский В. А., Брусиловский М. Г., Непомнящий А. И., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 3, с. 654.
5. Маркевич М. А., Кузаев А. И., Сахоненко Л. С., Владимиров Л. В., Пекарский В. А., Брусиловский М. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 615.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
8. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций/Пер. с англ. под ред. Баландина А. А., Соколова Н. Д. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 582 с.
9. Справочник химика. М.—Л.: Химия, 1966, т. 1, с. 990.
10. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2681.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29.XII.1984

УДК 541.64:536.4

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ КОНСОЛЬНЫМ МЕТОДОМ

*Маркевич М. А., Саламатина О. В.*

Прочность тонких полимерных покрытий в значительной мере определяется внутренними температурными напряжениями, значения которых максимальны на границе полимер — подложка [1]. Одним из широко используемых методов определения внутренних напряжений является консольный метод [2], позволяющий определять температуру стеклования полимера.

Консольный метод использовали для определения  $T_g$  покрытий, представляющих собой композиции на основе эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров (весовое соотношение 80:20), отвержденных  $H_3PO_4$  (0,6 вес. %). Покрытия наносили из раствора олигомеров в этилцеллозольве на стальную или алюминиевую подложку; отверждение олигомеров проводили при  $200^\circ$  в течение 30 мин. Толщину покрытий варьировали в интервале от 10–15 до 250 мкм.

Зависимость прогиба  $h$  пластин от температуры при различных толщинах покрытия приведена на рис. 1. Как видно, температурная зависимость прогиба состоит из двух участков: горизонтального при высоких температурах, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, и наклонного — при более низких температурах. Увеличение прогиба происходит ниже  $T_g$  вследствие резкого увеличения модуля упругости покры-

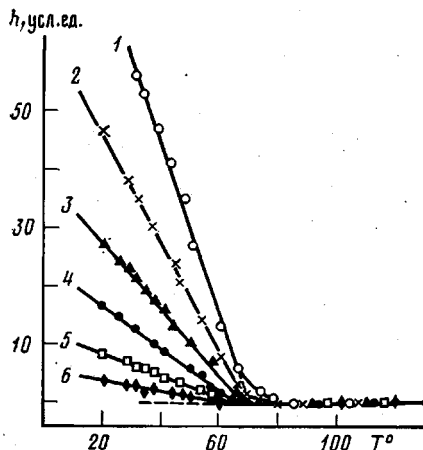


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $h$  от температуры. Подложка — сталь (240 мкм)  $\delta = 152$  (1), 122 (2), 89 (3), 57 (4), 31 (5) и 20 мкм (6)

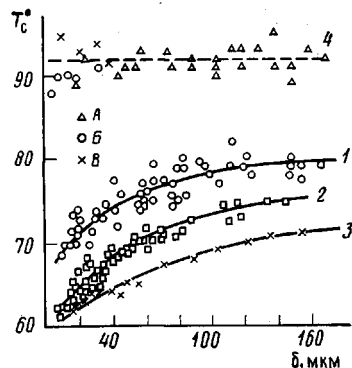


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $T_c$  от  $\delta$ . 1-3 — результаты, полученные консольным методом, 4 — методом ДСК. Подложка — сталь (1, 3) и алюминий (2); толщина подложки 85 (1), 130 (2) и 240 мкм (3). Точки — данные, полученные для свободных пленок (А) и пленок на поверхности стальных дисков толщиной 85 (В) и 240 мкм (В)

тия (более чем на два порядка) по сравнению с отвечающим высокоэластическому состоянию.  $T_c$  полимера определяется как точка пересечения наклонной и горизонтальной прямых.

Из рис. 1 следует, что  $T_c$  зависит от толщины полимерного покрытия  $\delta$  (рис. 2); изменение  $T_c$  достигает  $10-12^\circ$ . Характер изменения  $T_c$  в зависимости от  $\delta$  одинаков для подложек различной толщины, однако абсолютные значения  $T_c$  для более толстых подложек ниже, чем для тонких.

Характер зависимости  $T_c$  от  $\delta$  не зависит от материала подложки (рис. 2), хотя на стали адгезия осуществляется только за счет физического взаимодействия с подложкой, тогда как на алюминии реализуется химическая подшивка эпоксидного полимера с образованием связи  $Al-O-C$  [3].

Значения  $T_c$  при одной и той же толщине покрытия уменьшаются при увеличении жесткости подложки, определяемой как  $EI$ , где  $E$  — модуль упругости,  $I$  — момент инерции сечения, равный  $b\delta^3/12$  ( $b$  ширина и  $\delta$  толщина подложки). В данном случае жесткости подложек находятся в соотношении 1 : 3 : 25.

Прогиб пластин и значения  $T_c$  не зависят от скорости изменения температуры, которая варьировалась от 0,1 до 10 град/мин, а также от длительности выдержки образца при температуре вблизи  $T_c$  покрытия данной толщины.

Одной из причин смещения  $T_c$  являются внутренние растягивающие напряжения на границе полимер — подложка. Стеклование полимера, подвергнутого растяжению, должно происходить при более низких температурах вследствие увеличения в нем доли свободного объема. Однако оценка показывает, что эти напряжения малы ( $\sigma \approx E\Delta\alpha\Delta T_c$ , где  $\Delta\alpha$  — разность коэффициентов линейного расширения полимера и металла) и не превышают 1 МПа. При таких напряжениях относительное изменение объема покрытия составляет  $\Delta V/V = \sigma(1-2\mu)/E \approx 3 \cdot 10^{-4}$  (при  $\mu = 0,35$ ). Если проводить аналогию с влиянием давления на увеличение  $T_c$  полимеров, где сдвиг  $T_c$  составляет  $15-20^\circ$  на 1000 атм [4], то столь малых растягивающих напряжений совершенно недостаточно для заметного изменения  $T_c$ .

при растяжении. Подтверждением этому являются данные ДСК для  $T_c$  полимеров, где  $T_c$  определяли по скачку теплоемкости.

В работе исследована зависимость  $T_c$  от толщины образцов как свободных пленок, так и пленок, нанесенных на стальные диски, диаметром около  $\sim 5$  мм и толщиной 85 и 240 мкм. Как видно из данных, приведенных на рис. 2 (прямая 4),  $T_c$  того же полимера не зависит от толщины образца и является одной и той же для свободных пленок и для полимера, находящегося в различном напряженном состоянии на поверхности стальных дисков разной толщины. Эти результаты свидетельствуют о том, что напряжения в покрытиях не влияют на значение  $T_c$ .

Другой причиной является изменение химической и (или) надмолекулярной структуры сеток в тонких слоях на поверхности, в результате чего меняются деформационно-прочностные свойства самого полимера. Однако было установлено, что прочностные характеристики свободных пленок (предварительно сформированных на подложке и снятых с нее) не зависят от толщины пленок в интервале 20–250 мкм как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состоянии. Эта зависимость для данных образцов проявляется лишь на очень тонких пленках толщиной 4–20 мкм [5]. Методом МНПВО было показано, что химическая структура сетки на поверхности (глубина проникновения 1 мкм) и в объеме образца одна и та же. Таким образом, эту причину также следует исключить.

Разные абсолютные значения  $T_c$ , полученные двумя разными методами, связаны с различием методик, и этот факт не вызывает удивления. Истинное значение  $T_c$  дает метод ДСК.

Изменение модуля упругости покрытия при переходе от высокоэластического к стеклообразному состоянию происходит в некотором интервале температур, который для данных покрытий по данным ДСК и динамических механических испытаний составляет 20–25°. В этом же интервале температур изменяется коэффициент линейного расширения  $\alpha$  покрытия. Указанные характеристики являются основными, которые определяют появление прогиба бипластины и его дальнейший рост при уменьшении температуры. Жесткость покрытия  $EI$ , а следовательно, и изгибающий момент бипластины резко увеличиваются при переходе от высокоэластического к стеклообразному состоянию. Эти изменения происходят в том же температурном интервале. Чем тоньше покрытие, тем при более низких температурах (т. е. при больших значениях модуля упругости в области стеклования) будет достигнут нужный изгибающий момент, необходимый для появления прогиба, и тем меньше будет кажущееся значение  $T_c$ . Истинное значение  $T_c$  полимера можно получить из данных консольного метода либо на очень тонких подложках, либо используя толстые покрытия, т. е. при экстраполяции жесткости подложки к нулю. Аналогичная ситуация реализуется при исследовании свойств полимеров термомеханическим методом, в соответствии с которым истинные свойства полимеров получают экстраполяцией к нулевым нагрузкам [6].

Таким образом, установленная зависимость  $T_c$ , измеренной консольным методом, есть следствие конечной ширины области стеклования полимеров и резкого изменения модуля упругости в этой области.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сузарева Л. А. Долговечность полимерных покрытий. М.: Химия, 1984. 240 с.
2. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978. 184 с.
3. Яковлев А. Д., Шилова Т. А., Евтюков Н. З. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 803.

4. Havlicek J., Plavsky M., Hrouz J. J. *Macromolec. Sci. Phys.*, 1982, v. 21, № 3, p. 425.
5. Александров В. Н., Богданова Л. М., Найдовская В. И., Тарасов А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. *Высокомолек. соед. Б*, 1985, т. 27, № 12.
6. Соголова Т. И. В кн.: *Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов/Под ред. Туманова А. Т. М.: Машиностроение, 1973, т. 3, с. 81.*

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29.XII.1984

УДК 541.64 : 539.3

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ПРОГРЕВАНИИ И ДЕФОРМИРОВАНИИ

*Самарин А. Ф., Дьячков А. И., Штаркман Б. П.,  
Бугрова Т. А., Чернавин В. А., Куклин Э. А.*

Известно, что на конечной стадии полимеризации метилметакрилата (ММА) и при прогревании ПММА выше температуры стеклования ММ полимера снижается, а сформированное бимодальное ММР трансформируется в конце полимеризации в унимодальное [1]. Несмотря на то что дополимеризация в области температуры стеклования и прогревание органического стекла при переработке при 135–170° — распространенные технологические приемы, практически не исследована термодеструкция ПММА ниже 170° [2–4], а данные по термодеструкции деформированного ПММА отсутствуют. Поэтому возникает необходимость изучения влияния перечисленных факторов на ММ полимера, от которой зависят многие свойства полимерных изделий.

Полимеризацию ММА (инициатор — циклогексилпероксидикарбонат) проводили в массе. Образцы 1 и 2 получены в две стадии (обе — до предельных конверсий): первая при 20, вторая при 120°. Образцы 3 и 4 получены при 20° (содержание мономера 30 и 52%); остальные (кроме образца 3-1-1) — из четырех предыдущих термообработкой и деформацией (условия получения приведены в таблице). Двухосную вытяжку полимера осуществляли в высокоэластическом состоянии при 140°.

Радиолиз ПММА проводили при комнатной температуре. Источником  $\gamma$ -лучей служил  $^{60}\text{Co}$  (мощность 0,31 Мрад/ч, доза 0,5 Мрад). Относительную концентрацию радикалов определяли с помощью радиоспектрометра РЭ-1306.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  находили в хлороформе при 25°.  $[\eta]$  полимера, образующегося в ходе дополимеризации образцов 3 и 4  $[\eta]_д$ , определяли по приведенному ниже уравнению, так как  $[\eta]$  — характеристика, аддитивная по массе [5]

$$[\eta]_д = ([\eta]_{кpк} - [\eta]_{иpк}) / (p_k - p_{иk}),$$

где индексы «и» и «к» относятся к исходному и конечному полимеру, т. е. до полимеризации и после нее;  $p$  — степень конверсии.  $\bar{M}_v$  рассчитывали по уравнению [6]

$$[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_v^{0,8} \quad (\text{см}^3/\text{г})$$

В таблице приведены результаты по изменению  $[\eta]$  и  $\bar{M}_v$  ПММА при полимеризации в области конверсий 48–100%, прогревании и деформировании.

Прогревание при 120–170° вызывает деструкцию ПММА. Энергия активации деструкции  $E_a$ , определенная по изменению ММ методом начальных скоростей [7] (исходная  $M_0 = (4,2 - 7,5) \cdot 10^6$ , температура прогревания 145–170°), оказалась равной 75 кДж/моль, что существенно ниже  $E_a$ , найденной по выделению летучих продуктов (130 кДж/моль [4]) и примерно втрое ниже  $E_a$  термодеструкции, определенной в интервале температур 296–311° [2].