

Таким образом, ПАФС могут быть использованы в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров, а полученные при этом сетчатые полизепоксиды имеют повышенную T_c , значение которой можно регулировать изменением содержания серы в отвердителе и соответственно в полизепоксидах.

Синтез, строение и свойства ПАФС описаны нами ранее [1]. Его брутто-формула $-[-C_6H_3(NH_2)S_x]_n-$. Расчет количества отвердителя в композиции с эпоксидным олигомером проводили, исходя из содержания первичных аминогрупп 9% по известной формуле [4]. Поскольку ПАФС содержит моно- и дисульфидные связи примерно в равном соотношении (сульфидность $x=1,5$), для определения влияния количества отвердителя на свойства сетчатых полизепоксидов значение x в формуле условно варьировали от 1 до 3, что изменяло расчетную ММ отвердителя и соответственно его содержание в композиции. Отверждение композиции проводили по режиму: $70^\circ - 1$ ч, $85^\circ - 1$ ч, $100^\circ - 4$ ч, $140^\circ - 4$ ч, $160^\circ - 1$ ч, $180^\circ - 1$ ч, хотя следует отметить, что система структурируется уже при 120° .

Физико-механические характеристики определяли на приборе «Динстарт» (ГДР) на образцах размером $10 \times 15 \times 4$ мм. Твердость по Бринелю определяли на твердометре для пластмасс ТП-1. ТГА проводили на дериватографе МОМ (Венгрия) при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин. Акустические свойства, термомеханические кривые, золь-фракцию и ИК-спектры определяли в описанных ранее условиях [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Цыряпкин В. А., Юферов А. М., Кумсков Н. А., Лукьянова Л. К., Аккуратова О. Л., Пугина З. И. А. с. 1102794 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1984, № 26, с. 59.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Цыряпкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 10, с. 740.
3. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Новиков В. У. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1311.
4. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологиям высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 242.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
26.II.1985

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЗМА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ НА МЕХАНИЗМЫ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Козлов Г. В., Микитаев А. К.

В настоящей работе исследована зависимость вкладов основных механизмов неупругой деформации в ударную связь A_p от ангармонизма межмолекулярных связей при изменении размеров образцов ПММА.

Использован промышленный ПММА марки СОЛ (ГОСТ 15 809-70) в виде листа номинальной толщины 4 мм, из которого вырезаны образцы для ударных испытаний шириной 4 мм и толщиной D , изменяемой в пределах 3–10 мм. Испытания выполнены на маятниковом копре UT^{1/4}, оснащенном пьезоэлектрическим датчиком нагрузки. Полученные с помощью запоминающего осциллографа диаграммы нагрузки — время позволили рассчитать модуль упругости E [1]. Испытано три серии образцов: образцы без надреза, образцы с острым надрезом длиной $a \approx 0,1$ мм и образцы, у которых длина острого надреза варьировалась по мере изменения D так, чтобы выполнялось неравенство $a/D \geq 0,1$. Выполнение последнего неравенства необходимо для того, чтобы образцы третьей серии нагружались в условиях плоскодеформированного состояния [2], где единственным механизмом неупругой деформации является крейзование.

Испытания выполнены при 295 К. Каждая экспериментальная точка представляет собой усреднение 10 испытаний. Оценка абсолютных вкладов крейзования A_p^* и сдвига A_p^c в ударную вязкость A_p выполнена по методике работы [2].

На рис. 1 показана зависимость A_p для трех серий образцов ПММА от толщины образцов D . Образцы ПММА без надреза и с надрезом $a \approx 0,1$ мм, деформирующиеся в условиях плоского напряжения (т. е. при сочетании кривизвания и сдвига [2]), продемонстрировали рост A_p по мере увеличения D , тогда как A_p образцов, деформирующихся в условиях плоской деформации, не изменяется при варьировании D . На рис. 2 приведены зависимости от толщины образцов D вкладов $A_p^{\text{сд}}$ и $A_p^{\text{кр}}$ в ударную вязкость A_p образцов без надреза. Как следует из рис. 2, $A_p^{\text{сд}}$ практически не зависит от D (так же, как и в образцах с надрезами), если

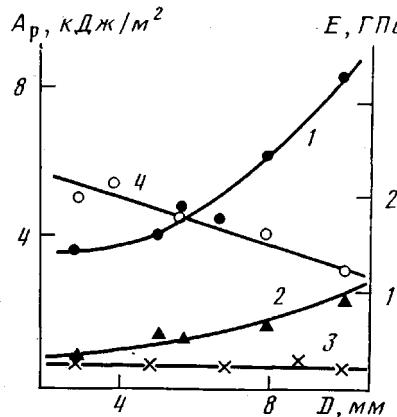


Рис. 1

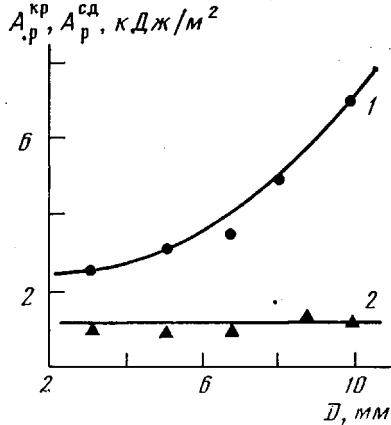


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ударной вязкости A_p образцов ПММА без надреза (1), образцов ПММА с надрезом $a \approx 0,1$ мм (2), образцов ПММА с надрезом, подчиняющимся неравенству $a/D \geq 0,1$ (3) и модуля упругости E образцов ПММА без надреза от толщины образцов D (4)

Рис. 2. Зависимость вкладов в ударную вязкость деформации сдвига (1) и кривизвания (2) образцов ПММА без надреза от толщины образцов D

выполняется неравенство $a/D \geq 0,1$ (рис. 1)), тогда как величина $A_p^{\text{сд}}$ значительно увеличивается по мере роста D . Следовательно, увеличение ударной вязкости ПММА при повышении D (рис. 1) полностью обусловлено увеличением вклада деформации сдвига в A_p .

На рис. 1 также показана зависимость модуля упругости E от D . Как видно, по мере роста D значение E уменьшается. Если зависимость $E=f(D)$ перестроить в координатах $E-\varepsilon_p$ (ε_p – деформация разрушения), то зависимость $E=f(\varepsilon_p)$ оказывается линейной. Зависимость E от ε_p можно аналитически выразить следующим образом [3]:

$$E = E_0 + B\varepsilon_p, \quad (1)$$

где E_0 – «начальный» модуль, $B < 0$. Уменьшение E по мере роста ε_p обусловлено нелинейностью (ангармонизмом) межатомных связей [3] и, поскольку в ударных испытаниях полимеров величина E полностью определяется межмолекулярным взаимодействием [4], предполагается, что в ударных испытаниях уменьшение E обусловлено ангармонизмом только межмолекулярных связей. Так как все испытанные образцы ПММА разрушились хрупко, то их ударная вязкость может быть выражена уравнением [5]

$$A_p = \frac{\sigma_p^2 L}{18E}, \quad (2)$$

где σ_p – напряжение разрушения, L – свободная длина образца. Из уравнения (2) следует, что при $L=\text{const}$ уменьшение E – одна из причин роста A_p по мере увеличения D , т. е. одной из причин увеличения A_p

является прогрессирующее по мере деформирования полимера ослабление межмолекулярного взаимодействия вследствие нелинейности (ангармонизма) межмолекулярных связей.

Данные рис. 1 (кривая 3) и 2 позволяют сделать основной вывод настоящей работы: ослабление межмолекулярных связей вследствие ангармонизма приводит к существенному росту вклада деформации сдвига A_p^c в ударную вязкость ПММА, но не влияет на величину вклада крейзования A_p^k . Важность этого вывода вытекает из известного факта: деформация сдвига — более энергоемкий процесс по сравнению с крейзованием, и поэтому его реализация в условиях ударных испытаний предпочтительнее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crawford R. J., Yigasaw Y. J. J. Mater. Sci. Letters, 1984, v. 3, № 2, p. 171.
2. Козлов Г. В., Белоусов В. Н., Микитаев А. К. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, № 2, с. 338.
3. Бессонов М. И. В кн.: Полиимиды — класс термостойких полимеров/Под ред. Бессонова М. И. Л.: Наука, 1983, с. 222.
4. Микитаев А. К., Козлов Г. В. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 1, с. 4.
5. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981, с. 261.

Институт высокомолекулярных соединений при Кабардино-Балкарском государственном университете

Поступила в редакцию,
3.III.1986.

УДК 541.64:539.3

ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ОТ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ В УСЛОВИЯХ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Козлов Г. В., Шетов Р. А., Микитаев А. К.

Как известно [1], с увеличением скорости деформации возрастает модуль упругости ПММА. Поскольку эти данные получены в условиях квазистатического нагружения, представляет интерес исследовать аналогичную зависимость в ударных испытаниях.

Скорость деформации $\dot{\epsilon}$ можно определить при трехточечном изгибе следующим образом [2]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{6vD}{L^2}, \quad (1)$$

где v — скорость ударника в момент контакта с образцом, D — толщина образца, L — расстояние между опорами прибора. В настоящей работе последовательно изменяли все три параметра, определяющие величину $\dot{\epsilon}$.

Использовали промышленный образец ПММА марки СОЛ (ГОСТ 15 809-70) в виде листа номинальной толщины 4 мм. Из листа ПММА вырезаны образцы, позволяющие варьировать D в пределах 3–6 и L в пределах 56–28 мм.

Ударные испытания выполнены на маятниковом копре UT^{1/4}, оснащенном пьезоэлектрическим датчиком нагрузки с непосредственным выводом сигнала на запоминающий осциллограф модели С8-13. Такая установка позволила получить диаграммы нагрузка — время и по ним, полагая что деформирование происходит в области линейной упругости, рассчитать модуль упругости E и деформацию разрушения ϵ_p . Величина E определена по наклону линейного участка силовой диаграммы [3] согласно уравнению [4]

$$E = \frac{P_{\max}L^3}{4\Delta BD^3}, \quad (2)$$

где P_{\max} — максимальная нагрузка на диаграмме растяжения; B — ширина образца; Δ — прогиб образца в середине, соответствующий P_{\max} и оцененный по формуле [5]

$$\Delta = vt_p, \quad (3)$$

где t_p — время до разрушения.