

:0,0015 (1:1:0,075) при 30° в течение 10 сут. Количество выделившегося изобутана составило 0,02 моля, что соответствует длине цепи 7 на 1 моль взятого пероксида.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa J., Tsuruta T., Imada T., Furutani H. // Macromol. Chem. 1959. V. 31. № 2. P. 122.
2. Arimoto F. S. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 2. P. 275.
3. Разуваев Г. А., Зиновьева Т. И., Брилкина Т. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 9. С. 2007.
4. Аллясов В. Н., Кузнецов И. Ю., Масленников В. П., Александров Ю. А. Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 5. Т. 1134.
5. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 451.
6. Додонов В. А., Забурдяева С. Н. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 1. С. 56.
7. Малышева В. А., Заматова А. В. // Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М., 1972. С. 233.

Нижегородский государственный  
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
08.12.91

УДК 541.64:539.3

© 1992 г. И. В. Иванкина, И. Г. Кузнецова, В. В. Коврига

#### РАССМОТРЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИВЫХ РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ

Рассмотрен характер деформационных кривых ПА в широком температурном диапазоне с учетом существования типичных для кристаллизующихся термопластов «двухпиковых» диаграмм растяжения, автоколебательного механизма распространения шейки и образования вторичных шеек. Предложен вариант объяснений с позиции релаксационных переходов, осуществляемых под действием деформации.

Среди ярких явлений, имеющих место при растяжении полимеров, особый интерес вызывают явления двухпиковой диаграммы, автоколебательный процесс распространения шейки и образование вторичных шеек.

При анализе первых стадий деформирования важную роль играет образование шейки. Для объяснения вопросов, связанных с образованием шейки в процессе деформирования полимеров, обычно исходят из тепловой теории, теории свободного объема, кинетической, структурной и молекулярно-структурной теорий, теории механической каркасной связности молекул, хемомеханической теории, теории дисторционного и дилатационного пластического течения, а также моделей, учитывающих поверхность явления. Принято считать [1, 2], что для аморфных полимеров шейка наблюдается при температурах  $T_c - T_{cr}$ , а для кристаллических —  $T_c - T_{pl}$ . Отсюда вытекает определение шейки для аморфных полимеров как локальное расстекловывание, а для кристаллических — как локальная рекристаллизация.

Как было отмечено на примере образования шейки, деформация способствует реализации определенного вида подвижности в полимерах. Так, в работах [3—6] для ряда ПА и других полимеров показано, что измене-

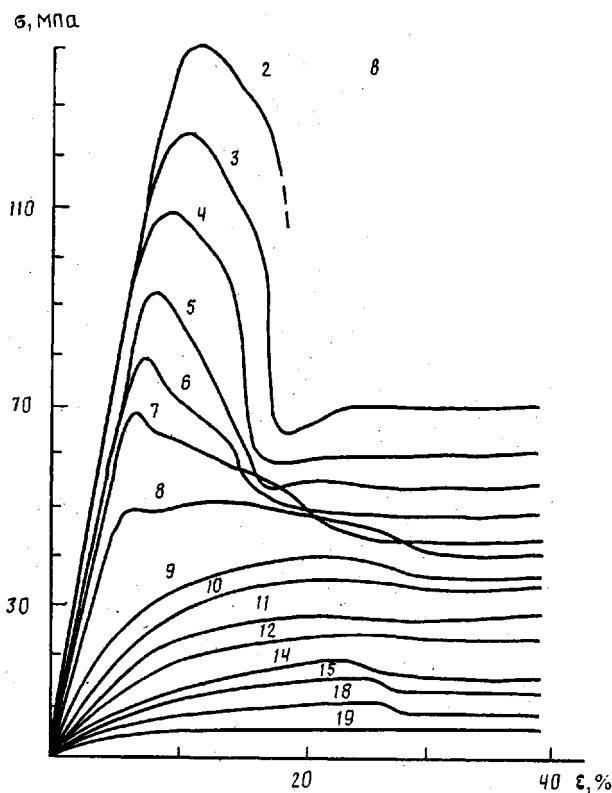
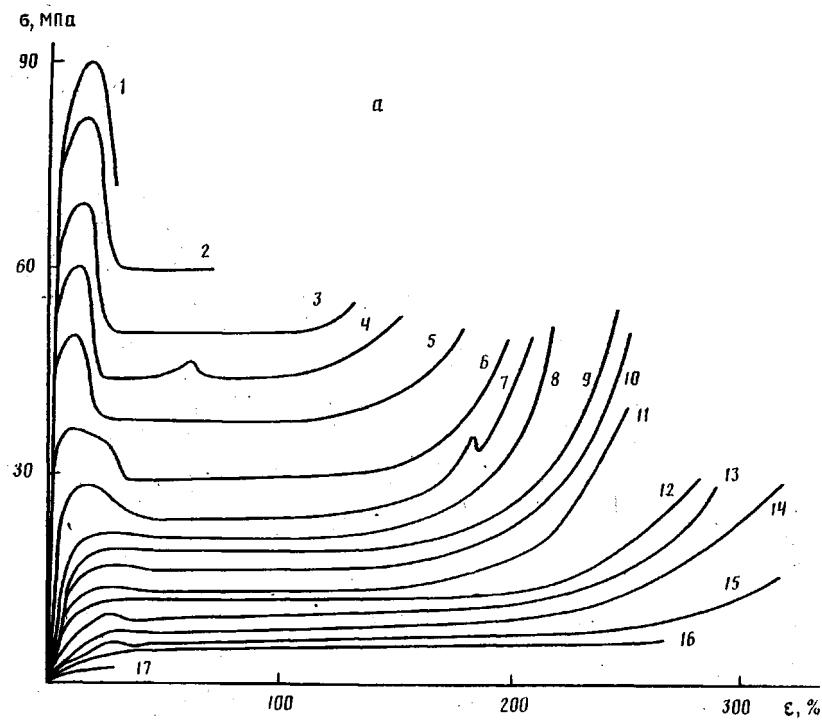


Рис. 1  $\sigma$ ,  $\epsilon$

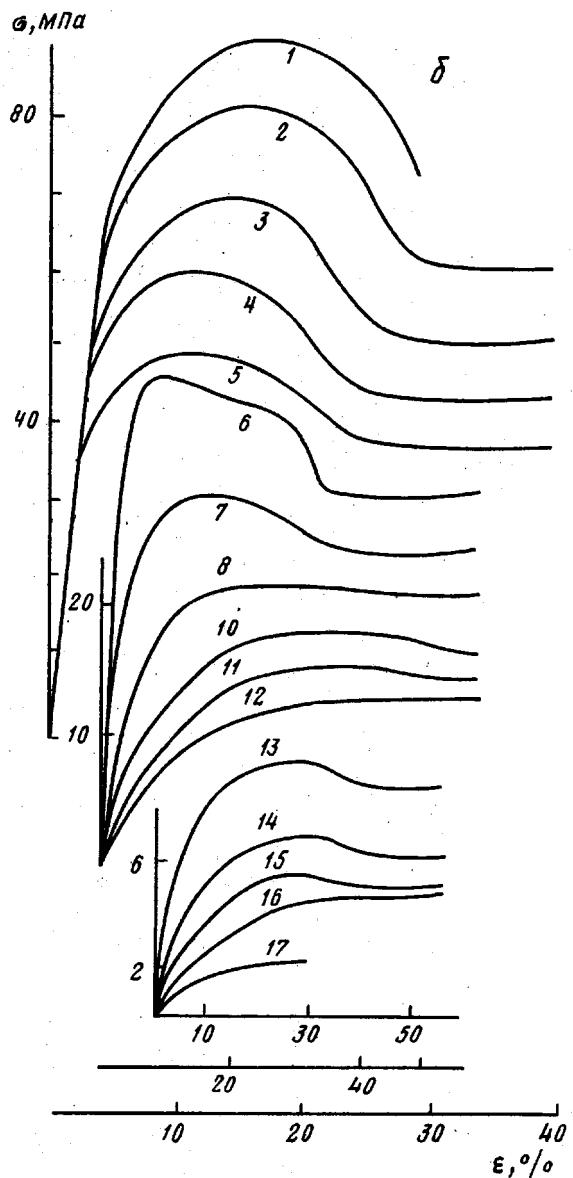


Рис. 1. Кривые растяжения для ПА-12 (а, б) и ПА-6 (в) при температуре: -80 (1), -60 (2), -40 (3), -20 (4), 0 (5), 20 (6), 30 (7), 40 (8), 50 (9), 60 (10), 80 (11), 100 (12), 120 (13), 140 (14), 160 (15), 170 (16), 175 (17), 180 (18), 200° (19)

ние степени деформирования, как и температуры, может привести к смене подсостояний внутри стеклообразного состояния полимеров.

ПА, как кристаллизующиеся полимеры, позволяют рассмотреть явление образования шейки, пожалуй, во всем его многообразии. В широком диапазоне температур (от  $T_g$  вплоть до плавления) при деформировании образцов ПА-12, ПА-6, полиамидоэфиров на основе ПА-12 и других ПА появляются шейки трех типов. В качестве примера на рис. 1, а приведены полные, включающие все возможные участки, кривые растяжения для ПА-12, а также начальные участки до нижнего предела текучести для ПА-12 и ПА-6 (рис. 1, б, в). С повышением температуры

снижение жесткости в различных диапазонах деформации происходит неодинаково. Предельная деформация вначале заметно растет с температурой, а затем при приближении к температуре плавления существенно уменьшается. Выше  $-80^\circ$  ПА-12 деформируется с образованием шейки. В интервале температур от  $-80$  до  $0^\circ$  наблюдаются незначительные качественные изменения кривых в области, соответствующей образованию шейки и перехода к ориентационному упрочнению. Таким образом, при  $-20^\circ$  кривая растяжения приобретает все типичные участки, характерные для термопластов. Дальнейший рост температуры (выше  $-20^\circ$ ) способствует повышенной деформируемости, что наблюдается вплоть до  $160^\circ$ . При  $170^\circ$  начинается резкое «усечение» деформационных кривых таким образом, что при  $180^\circ$  предельное удлинение равно по величине удлинению при  $-80^\circ$ .

По виду участка кривой до нижнего предела текучести можно выделить область, соответствующую диапазону  $-80$ – $0^\circ$ . Для нее характерен наибольший перенад напряжений. При  $20^\circ$  имеет место «двуухпиковая» диаграмма растяжения. С повышением температуры от  $30$  до  $80^\circ$  пик, отвечающий пределу текучести, постепенно пропадает и при  $100^\circ$  исчезает вовсе. Однако при  $120^\circ$  проявляется новый вариант шейки, также вырождающийся при дальнейшем повышении температуры. Таким образом, для ПА-12 вид кривых растяжения подчеркивает различный характер при температурах  $-80$ – $0$ ;  $20$ ;  $30$ – $80$ ;  $120$ – $160^\circ$ .

Для ПА-6 (рис. 1, в) в диапазоне температур от  $-60$  до  $0^\circ$  область диаграмм растяжения, соответствующая формированию шейки, является практически однородной, хотя имеет место некоторая асимметрия в профиле кривой. При  $30$ – $40^\circ$  наглядно виден переход от одного пика деформационной кривой к другому. При  $40^\circ$  можно наблюдать оба пика одновременно, причем значения напряжения в максимуме  $\sigma_t$  для них совпадают. В области  $50$ – $80^\circ$  проявляется только второй пик, а при  $100^\circ$  он вырождается. В диапазоне  $140$ – $180^\circ$  наблюдается шейка третьего вида, вырождающаяся при  $200^\circ$ . Одновременное появление второго и третьего пиков ни для одного ПА не наблюдали.

Наиболее ярко шейка переходного типа соответствует ПА-6. Это явление приводит к ранее необъяснимому появлению двух пиков на диаграмме растяжения. Оно имеет прямое отношение к различию сопротивления деформации в наружном и внутреннем слоях образца, затрагивающих шейкой. На рис. 2 представлены результаты опыта, заключающегося в получении деформационных кривых для образцов (тип 5 по ГОСТ 11262-80) при различной степени удаления поверхностного слоя (кривые 1–3). Очевидно, что имеет место изменение рассматриваемого участка кривой растяжения при незначительном удалении от поверхности, причем последующее удаление не изменяет геометрию обсуждаемого участка. Количественное изменение характеристик здесь оказывается следствием влияния масштабного фактора. В то же время, как показано на рис. 2 (кривые 4, 5), наличие в шейке пузыря воздуха может вызывать обратный эффект, т. е. проявляется в большей мере роль поверхностного слоя. Эффект указанного взаимодействия наружного и внутреннего слоев типичен для литьевых образцов и отсутствует для пленок, что является следствием температурно-деформационных воздействий на материал, определяемых технологией получения образца (кривые 6–8).

Анализ переходов (в широком диапазоне температур), вызванных деформированием, путем обобщения (методом приведенных переменных) показателей кривой растяжения, отвечающих малым деформациям и деформациям при пределе текучести, был проведен в работе [6]. Идентификация полученных при таком рассмотрении значений эффективной энергии активации с соответствующими температурными переходами позволяет высказать предположения о природе трех видов шейки, связанных

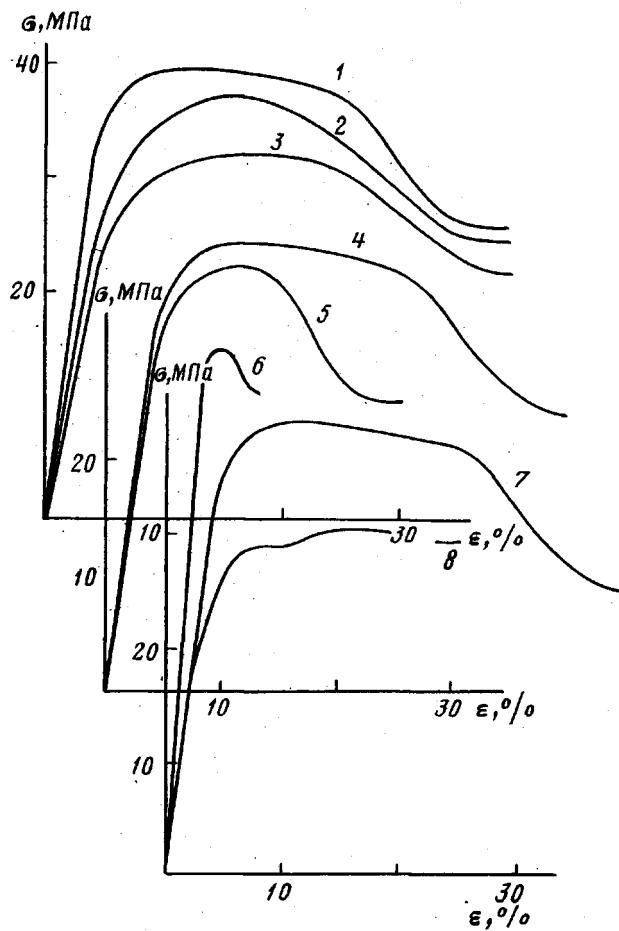


Рис. 2. Диаграмма растяжения образцов ПА-12 при  $20^\circ$  с различной степенью удаления поверхностного слоя. Площадь оставшейся части образца  $0,145$  (1);  $0,132$  (2);  $0,075 \text{ см}^2$  (3); кривая 4 относится к изотропному образцу; кривая 5 получена для образца с пузырьком воздуха; кривые 6–8 получены для образцов различных типов: пленка с площадью поперечного сечения  $0,045 \text{ мм}^2$  (6); лопатка, тип 2 по ГОСТ 11262-80 (7), пластина, тип 3 по ГОСТ 11262-80 (8)

ной со сменой в процессе растяжения механизмов молекулярной подвижности, аналогично тому, что происходит в области релаксационных переходов при повышении температуры. Так, первый вид шейки отвечает локальному переходу от  $\beta$ -к  $\alpha$ , второй – от  $\alpha$ -к  $\alpha'$ , третий – от  $\alpha'$ -к  $\alpha''$ -релаксации. Высокотемпературные деформационные  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -переходы идентифицируются с температурными, отвечающими фазовым: кристаллизации и плавления. Отнесение этих явлений в данном случае к релаксационным переходам в большей мере связано со спецификой явлений, происходящих под действием деформации.

Особое место занимает область между шейкой первого и второго видов, где наблюдаются двухпиковье диаграммы растяжения. Для ПА-6 было проведено обобщение экспериментальных данных, относящихся к пределу текучести, с учетом двух пиков на деформационной кривой. На рис. 3 представлены зависимости  $\lg a_t$  от  $T^{-1}$ , полученные при температурно-скоростном обобщении данных, относящихся к каждому пику отдельно, а традиционным выбором предела текучести, исходя из условия  $d\sigma/d\epsilon=0$ .

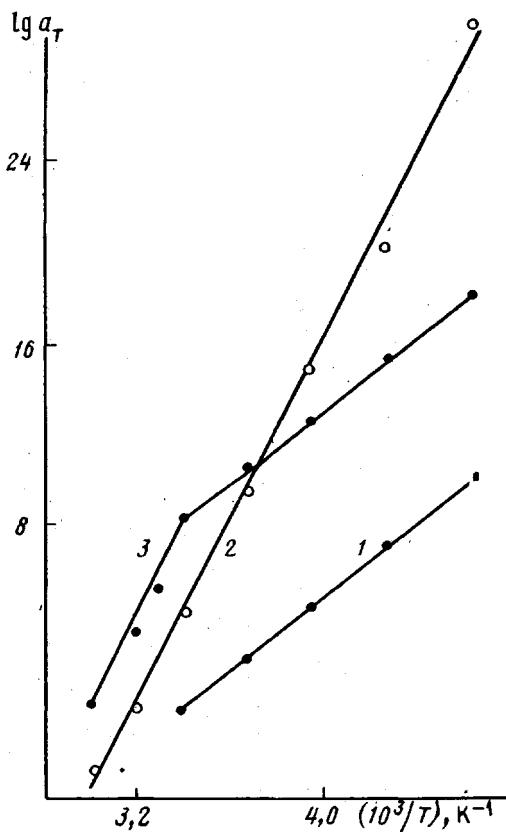


Рис. 3. Температурные зависимости фактора приведения для ПА-6. Выбор точки приведения: 1 –  $\sigma_r^{-1}$ , 2 –  $\sigma_r^{-2}$ , 3 –  $d\sigma/d\epsilon$ .

При обобщении зависимостей  $\lg a_r$  от  $T^{-1}$  для каждого пика отдельно излом отсутствует, а значения эффективной энергии активации  $\Delta H$ , отвечающие каждому пику, равны 150 и 380 кДж/моль. В случае же обычного метода приведения на зависимости  $\lg a_r$  от  $T^{-1}$  имеется точка излома при 20°. Значение  $\Delta H$  ниже 20° составляет 150, а выше – 380 кДж/моль. Значения  $\Delta H = 150$  и 380 кДж/моль отвечают соответственно  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -релаксационным процессам [6]. Отсутствие точек излома на зависимостях фактора сдвига от обратной абсолютной температуры при приведении данных, относящихся к каждому пику по отдельности, указывает на четкое соответствие им отдельных релаксационных процессов. При деформировании до первого пика осуществляется переход от  $\beta$ - к  $\alpha$ -, а до второго – к  $\alpha'$ -релаксации. Незначительный интервал деформаций, разделяющий оба пика, практически соответствует переходу между  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -релаксационными процессами.

Описанный ранее опыт по удалению поверхностного слоя литьевых образцов согласуется с данными, следующими из обобщения экспериментальных точек. Так, в поверхностном слое, где формируется преимущественно аморфная структура, при деформировании осуществляется типичный для нее переход от  $\beta$ - к  $\alpha$ -релаксации. Центральная часть уже проявляет характерный для кристаллических полимеров  $\alpha \rightarrow \alpha'$ -переход. Переходная между первыми двумя шейками область для всех исследованных ПА характеризуется появлением автоколебательного механизма распространения шейки, причем это явление свойственно как литьевым образцам, так и пленкам. В работе [7] для кристаллических полимеров мето-

дами рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии было показано, что периодичность, возникающая при автоколебательном процессе, связана с переходом аморфной составляющей в кристаллическую форму. Переход  $\alpha \rightarrow \alpha'$  оказывается нестабильным, тем более что к моменту разрушения релаксационное состояние полимера приближается к исходному, т. е. к  $\beta$ -релаксации [6, 8]. Отсутствие переходной области между второй и третьей шейками можно объяснить типичностью  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -релаксаций для одной — кристаллической составляющей, а также близостью этих переходов как по температурной, так и по деформационной оси.

Третье явление, соответствующее все той же области перехода, — это появление вторичных шеек. Вторичные шейки в исследованных ПА появлялись на участке развития первичной шейки и на участке ориентационного упрочнения. Степень вытяжки материала во вторичных шейках в среднем составляет 1,5–1,6 и 2,0–3,0 соответственно. Здесь же возможно и одновременное развитие нескольких первичных шеек.

Таким образом, описанные явления трех видов, имеющие место для ПА, как для типичных кристаллизующихся термоэластов, вероятно, взаимосвязаны с  $\alpha = \alpha'$ -переходом, осуществляемым под действием деформации в области температурного перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова Г. П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР. 1971. 407 с.
2. Гольдман А. Я. Прочность конструкционных пластмасс. Л., 1979. 320 с.
3. Жиженков В. В., Шмикс Г. Н., Савицкий А. Н., Егоров Е. А. // Тез. IV Всесоюз. конф. по механике полимеров и композиционных материалов. Рига, 1980. С. 34.
4. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. // Механика полимеров. 1971. № 1. С. 30.
5. Берштейн В. А. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 3. С. 1611.
6. Иванкина И. В., Кузнецова И. Г., Коврига В. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2282.
7. Pakula T., Fischer B. // Prep. Short Commun. 1979. V. 3. P. 1405.
8. Иванкина И. В., Кузнецова И. Г., Коврига В. В. // Механика композит. материалов. 1988. № 3. Т. 387.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»,  
Москва

Поступила в редакцию  
10.12.91

УДК 541.64 : 547.1'128

© 1992 г. А. А. Жданов, Т. А. Пряхина, О. Т. Гриценко,  
В. М. Котов, В. П. Жуков, Р. И. Афонина,  
В. Ю. Левин

#### СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИ(ФЕНИЛЕНСИЛКАРБО)ОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Гидросилилированием органодивинилциклотетрасилоксанов 1,4-бис-(диметилсилил)бензолом в присутствии  $H_2PtCl_6$  синтезированы различной длины олигомеры с концевыми SiH-группами. При взаимодействии этих олигомеров с тетраметилтетравинилициклотетрасилоксаном получены сетчатые поли(фениленсиликарбо)органосилоксаны с регулируемым расстоянием между центрами ветвления. Показана существенная зависимость деформационно-прочностных характеристик синтезированных полимеров от обрамляющих групп и от расстояния между разветвляющими центрами в отличие от  $T_c$ , на которую эти факторы не оказывают влияния.

При поликонденсации двух дифункциональных и одного полифункционального мономеров образуются сетчатые полимеры с широким ММР между звездовых цепей [1]. Очевидно, синтез поли(фениленсиликарбо)органосилок-