

генным системам свойственна добавочная поляризация типа Максвелла — Вагнера [2], совпадение областей роста  $\varepsilon'$  и  $w/[M]$  в обычных условиях \* показывает, что автоускорение обусловлено возникновением микрогетерогенности полимеризата. Последующее стеклование, резко уменьшая подвижность молекул (спад  $\varepsilon'$ ), приводит к автоторможению. Учитывая роль микрогетерогенности, мы применили для описания полимеризации MMA уравнение Аврами  $\Gamma = 1 - \exp(-kt^n)$  [3, 4], которое при  $n = 1$  \*\* переходит в обычное уравнение химической кинетики. Оказалось, что три участка процесса в области автоускорения описываются уравнением Аврами с коэффициентами  $n = 1, 2; 2$  и  $3$  (рисунок, б), что указывает на существенное изменение геометрии роста гетерогенных образований по ходу процесса. Взаимосвязь структурирования, молекулярной подвижности и кинетики реакции подтверждается тем, что добавка тринитротолуола снимает все особенности на зависимостях  $w/[M](\Gamma)$  и  $\varepsilon'(\Gamma)$ , и процесс описывается уравнением Аврами с постоянным  $n = 0,96$ .

Сходные закономерности наблюдали и при полимеризации ряда акриловых мономеров и олигомеров.

B. П. Рошупкин, B. B. Кочервинский,  
3. A. Карапетян, Г. B. Королев

Поступило в редакцию  
25 I 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Карапетян, В. В. Кочервинский, В. П. Рошупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королов, Высокомолек. соед. B11, 252, 1969.
2. В. Браун, Диэлектрики, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. Л. Майделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
4. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Высокомолек. соед., A12, 1555, 1970.

\* Без добавки замедлителя полимеризации — тринитротолуола.

\*\*  $n = 1$  отмечали для образования полиуретанов [4].

УДК 531.781:541.64

#### К ВОПРОСУ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ НА РЕЖИМЕ ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ

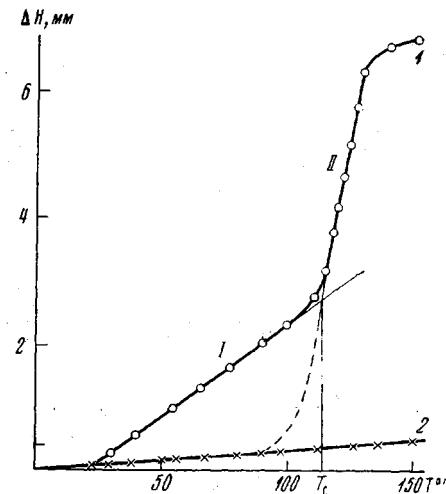
Глубокоуважаемый редактор!

Мы изучили деформацию полиметилметакрилата при одностороннем сжатии ниже температуры стеклования и последующее восстановление деформированных образцов при нагревании.

Образец высотой 20 и диаметром 15 мм помещали между плитами пресса и деформировали при комнатной температуре со скоростью 0,7 мм/мин. Изменение высоты образца фиксировали индикатором с точностью 0,01 мм. Измерение степени восстановления в зависимости от температуры при непрерывном нагреве со скоростью 1 град/мин проводили с помощью толщиномера ИЗВ-1, отрегулированного так, что давление пuhanсона на образец было минимальным. Толщину релаксирующего образца фиксировали с точностью 0,001 мм.

На рисунке представлена типичная зависимость высоты предварительно деформированного образца от температуры. Значительное увеличение высоты начинается уже при  $20^\circ$  и успевает достичь  $\sim 40\%$  исходной, еще до прохождения температуры стеклования  $T_c$ . Восстановление заканчивается выше  $T_c$ . Замечательна форма кривой восстановления: на ней можно выделить два четко выраженных участка. Участок I характеризует «низкотемпературное» восстановление, участок II — «высокотемпературное» (аналогичные зависимости получаются и при изучении кинетики восстановления формы образцов, подвергнутых одноосному растяжению). Из вида кривой следует, что изменение размеров образца при релаксации связано с перегруппировками, по крайней мере, двух различных типов структурных элементов, характеризующимися разными температурными коэффициентами скорости. Этот вывод основан на результатах кинетического анализа, который показывает, что если бы релаксация была обусловлена, как это обычно считают, только объемной самодиффузией сегментов макромолекул с эффективной энергией активации  $E_c$ , кривая восстановления была бы симметричной относительно точки перегиба, т. е. ее нижняя ветвь должна была бы пойти, как изображено пунктиром.

Иными словами, кинетика восстановления высоты образца свидетельствует о двух механизмах вынужденно-эластической деформации и последующей релаксации полимера. Накопление внутренних напряжений в стеклообразном состоянии, видимо, вызвано не только возникновением и «замораживанием» неравновесных конформаций макромолекул, способных релаксировать при температурах выше  $T_c$  (общепринятый механизм). Второй механизм, возможно, заключается во взаимном перемещении и деформировании соединенных проходными цепями надмолекулярных доменов. Такие перегруппировки могут приводить к значительным перенапряжениям проходных цепей. Их релаксация характеризуется эффективной энергией активации  $E_g < E_c$  и не связана непосредственно с сегментальным движением макромолекул во всей массе образца, осуществляющимся лишь в высокоэластическом состоянии. По существу речь идет о вынужденно-эластической релаксации при температурах ниже  $T_c$ .



Образец, одноосно деформированный на режиме вынужденной эластичности (1) и после релаксации (2)

Поступило в редакцию  
8 II 1971

С. А. Аржаков, В. А. Кабанов