

УДК 541(64+515):539.3

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ И СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ**

***Т. С. Поправко, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин,
Л. С. Заикина***

Установлено, что закономерности изменения долговечности ПММА под действием механического напряжения и свободных радикалов определяются закономерностями фотопревращения инициатора свободных радикалов в пленках полимера в ненапряженном состоянии. Скорость процесса радикаломеханического разрушения отражает механизм химических реакций, протекающих в ненапряженном состоянии, и не зависит от величины механического напряжения.

В работах [1–4] сообщалось о сложном явлении резкого уменьшения долговечности полимеров при совместном действии двух деструктирующих факторов различной природы: механического напряжения и свободных радикалов, индуцирующих разрывы макромолекул и в ненапряженном состоянии. В работе [1] процесс «радикаломеханического» разрушения объясняли механической активацией распада промежуточных радикалов ПММА. Однако данные, полученные в работах [2–4] на других полимерах, указывают на то, что механическое напряжение не снижает эффективную энергию активации радикаломеханического разрушения. Для выяснения механизма радикаломеханического разрушения необходимы дальнейшие феноменологические исследования в тех условиях, которые определяют развитие радикальных реакций в полимере.

В настоящей работе изучалось влияние скорости фоторазрушения инициатора свободных радикалов — хлорного железа — на долговечность ПММА. Фотохимические реакции, протекающие в этой системе, изучены достаточно подробно в работах [1, 5, 6].

Долговечность пленок ПММА определяли на приборе, позволяющем сохранять постоянное напряжение в ходе испытаний [7] на образцах размером $5 \times 22 \text{ mm}^2$ и толщиной $\sim 45 \text{ мкм}$. Для инициирования свободных радикалов использовали фокусированный свет лампы ДРШ-500, проходящий через светофильтр БС-6. При этом на пленку действовал свет с $\lambda > 320 \text{ нм}$, т. е. неактивный для полимера и поглощаемый только добавкой инициатора (рис. 1). Интенсивность падающего света ($I_0 = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$) измеряли в области, ограниченной светофильтрами БС-6 и ЖС-3 ферриоксалатным актинометром. Для изменения интенсивности освещения использовали металлические сетки; для исключения нагрева пленки за счет поглощения испытания проводили в потоке воздуха или инертного

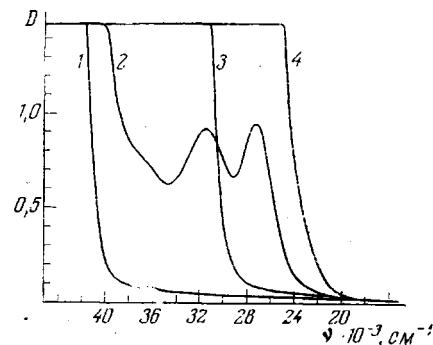


Рис. 1. Спектры поглощения пленок ПММА (1, 2) и светофильтров БС-6 (3) и ЖС-3 (4). Толщина пленок 45 мкм, $[Fe^{3+}] = 0$ (1) и 0,16 вес.% (2)

газа с заданной температурой. Пленки готовили из раствора ПММА марки ЛСО-Н с $M=14 \cdot 10^4$ и хлорного железа в метиленхлориде. После испарения растворителя пленки отслаивали дистиллированной водой и сушили в течение суток в вакуумном шкафу. Концентрацию ионов Fe^{3+} определяли спектрофотометрически по методике [8]. Определение концентрации Fe^{3+} непосредственно в пленках проводили по градуировочному графику (рис. 2) поглощения хлорного железа (где D/δ — величина приведенной оптической плотности для $\lambda=365 \text{ нм}$ на единицу толщины, δ — толщина пленки, $\mu\text{м}$). Спектры поглощения регистрировали на приборе «Specord uv vis». В работе использовали безводное хлорное железо, приготовленное сжиганием железа марки Армко в токе газообразного хлора.

Закономерности радикалондукционного падения долговечности ПММА. На рис. 3 приведены изотермы разрушения ПММА чистого и с хлорным железом, в виде зависимости логарифма долговечности τ (сек.)

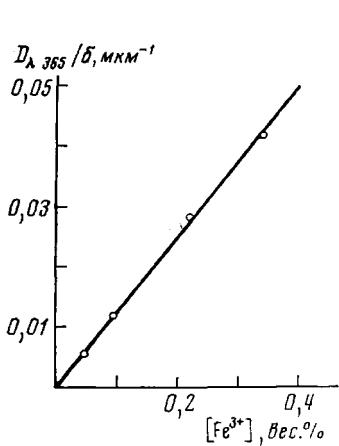


Рис. 2

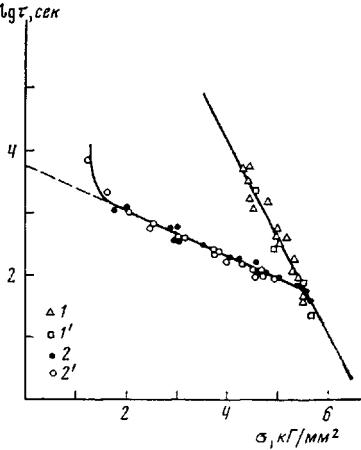


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость D/δ пленок ПММА с хлорным железом от $[\text{Fe}^{3+}]$

Рис. 3. Изотермы разрушения пленок ПММА:

1, 1' — при $[\text{Fe}^{3+}]=0$ и 0,4 вес.% соответственно, без облучения на воздухе при 22° ; 2, 2' — в атмосфере CO_2 и на воздухе соответственно при $[\text{Fe}^{3+}]=0,18$ вес.%, $I_0=3,28 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$, $\lambda>320 \text{ нм}$ и 22° .

от напряжения σ ($\text{kG}/\text{мм}^2$). Видно, что при отсутствии УФ-света в обоих случаях (рис. 3, изотерма 1) выполняется один и тот же закон термофлюктуационного разрушения

$$\tau = A e^{-\alpha \sigma} \quad (I)$$

Неизменность коэффициентов A и α в этом случае означает отсутствие структурных изменений в полимере при введении фотоинициатора. В том случае, когда на нагруженные образцы действует свет с $\lambda>320 \text{ нм}$, поглощаемый только хлорным железом, изотерма разрушения (кривая 2) имеет значительно меньший угол наклона. Резкое изменение характера изотермы разрушения ПММА в условиях инициирования радикалов — атомов хлора — отражает процесс вовлечения макромолекул в свободно-радикальные реакции деструкции. Экспоненциальный характер зависимости долговечности от σ сохраняется и в условиях фотохимического инициирования радикалов (радикаломеханического разрушения)

$$\tau_p = A_p e^{-\alpha_p \sigma} \quad (II)$$

Но коэффициенты уравнения (II), по-видимому, существенно меняются как по абсолютной величине, так и по физическому смыслу.

Следует отметить, что коэффициенты A и A_p в уравнениях (I) и (II) представляют собой экстраполированное на $\sigma=0$ значение τ и характеризуют изотермы разрушения нагруженных образцов. Однако случай, когда

$\tau = A$, реально никогда не наблюдается, а наблюдается $\tau \gg A$ при $\sigma \rightarrow 0$. Природа такого резкого возрастания τ обсуждается в работе [7]. В настоящей работе долговечность образцов в области малых σ не изучалась.

В работе исследовалось влияние концентрации инициатора и интенсивности облучения I_0 на долговечность полимера. На рис. 4 приведены изотермы радикаломеханического разрушения ПММА, полученные при различной концентрации Fe^{3+} в атмосфере воздуха и CO_2 и разной интенсивности освещения на воздухе. Во всех случаях на зависимости $\lg \tau$ от σ

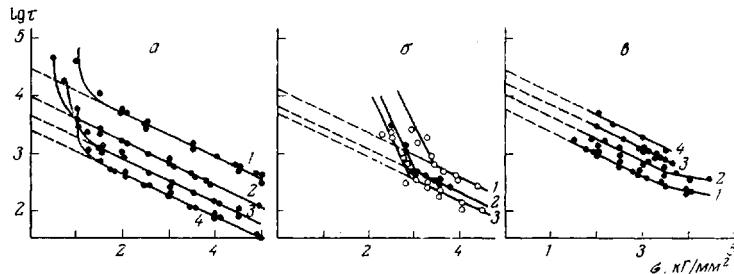


Рис. 4. Изотермы разрушения ПММА с хлорным железом при 22° в условиях УФ-облучения в зависимости от концентрации инициатора (а, б) в атмосфере воздуха и CO_2 соответственно и интенсивности падающего света в атмосфере воздуха (в)

а: $[\text{Fe}^{3+}] = 0,045$ (1), $0,18$ (2), $0,415$ (3) и $0,8$ вес. % (4) при $I_0 = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$; б: $[\text{Fe}^{3+}] = 0,032$ (1), $0,070$ (2) и $0,095$ вес. % (3) при $I_0 = 6,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$; в: $I_0 = 2,43 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ (1), $0,5 I_0$ (2), $0,32 I_0$ (3) и $0,19 I_0$ (4) при $[\text{Fe}^{3+}] = 0,24$ вес. %

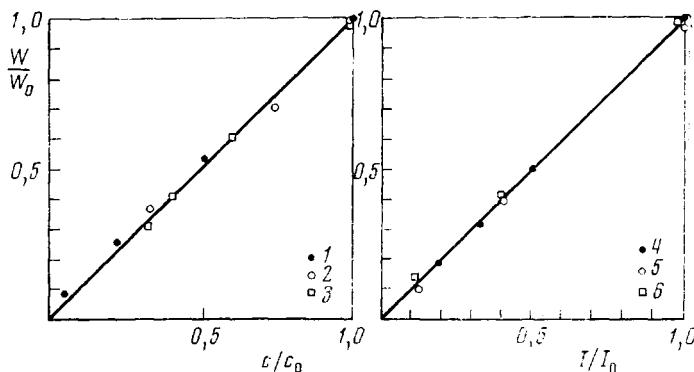


Рис. 5. Зависимость относительной скорости радикаломеханического разрушения: $w/w_0 = A^{-1}/A_0^{-1}$ (1, 2, 4) и фотолиза хлорного железа w/w_0 (3, 5, 6) от c/c_0 и I/I_0 :

1 — $c_0 = 0,8$ вес. % Fe^{3+} , $A_0^{-1} = 41,6 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ при $I_0 = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, 22° в атмосфере воздуха; 2 — $c_0 = 0,095$ вес. % Fe^{3+} , $A_0^{-1} = 20,4 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ при $I_0 = 6,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, 22° в атмосфере CO_2 ; 3 — $c_0 = 0,3$ вес. % Fe^{3+} , $w_0 = 5,87 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ при $I_0 = 0,76 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ фотолиз в вакууме, 20° (w — начальная скорость уменьшения $D_{\text{ст}}$, мм , отнесенная к толщине пленки в мм); 4 — $I_0 = 2,43 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, $A_0^{-1} = 18,2 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,24$ вес. % в атмосфере воздуха при 22° ; 5 — $I_0 = 0,95 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, $w_0 = 7,27 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ для пленок толщиной 48 $\mu\text{мм}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,16$ вес. %, фотолиз в CO_2 при 20° ; 6 — $I_0 = 0,95 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, $w_0 = 6,07 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ для пленок с $\delta = 48 \mu\text{мм}$ и $[\text{Fe}^{3+}] = 0,16$ вес. % в атмосфере воздуха

(рис. 4) можно выделить ряд прямолинейных участков с одинаковым наклоном ($\alpha_p = \text{const}$). В то же время коэффициент A_p , полученный экстраполяцией изотерм на $\sigma = 0$, уменьшается с увеличением концентраций инициатора и интенсивности.

Принято считать, что величина A^{-1} пропорциональна скорости разрыва напряженных химических связей [7]. Величина A^{-1} , характеризующая изотермы радикаломеханического разрушения (рис. 4), прямо пропорционально зависит от концентрации инициатора и интенсивности поглощенным УФ-светом (рис. 5).

Опыты, проведенные в среде углекислого газа, показали, что скорость разрушения не зависит от среды в условиях одинаковой концентрации Fe^{3+} и I_0 (рис. 3, изотерма 2). Однако изотермы разрушения в CO_2 , приведенные на рис. 4, б, имеют меньшую протяженность прямолинейного участка с углом наклона α_p по сравнению с изотермой в CO_2 , приведенной

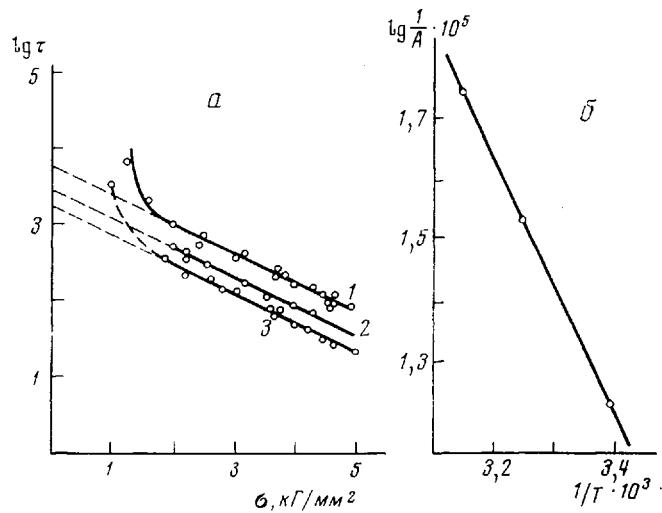


Рис. 6. Изотермы разрушения пленок ПММА на воздухе при различных температурах (а) и зависимость A^{-1} от температуры в координатах уравнения Аррениуса (б) при $[\text{Fe}^{3+}] = 0,18$ вес.%, $I_0 = 3,28 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$: а — 22 (1), 35 (2), 45° (3)

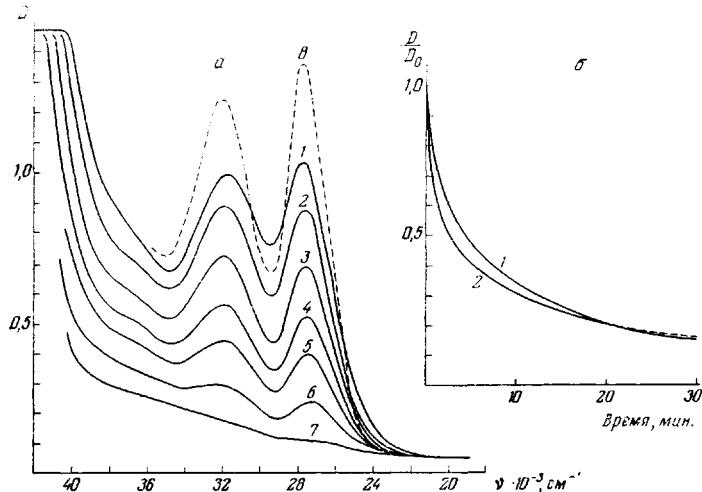


Рис. 7. Изменение УФ-спектра поглощения комплекса хлорного железа в пленке ПММА (а) и D/D_0 (б) в процессе фотолиза в вакууме $\delta = 46 \text{ мкм}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,16$ вес.% в 20°

а — 0 (1), 0,5 (2), 2 (3), 5 (4), 10 (5), 25 (6), 90 мин. (7); б — D/D_0 для $\lambda = 365$ (1) и 340 нм (2)

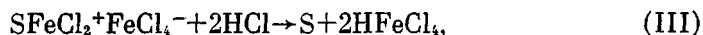
на рис. 3. Это обусловлено большей скоростью расходования хлорного железа под действием света более высокой интенсивности. Резкое возрастание долговечности на изотермах (рис. 4, б) связано с тем, что процесс разрушения протекает уже без участия радикалов инициатора. К моменту излома на изотермах долговечности в атмосфере CO_2 хлорное железо полностью израсходовалось, на что указывают спектрофотометрические данные.

Известно, что фотовосстановление хлорного железа на воздухе протекает не до конца в результате окисления ионов Fe^{2+} кислородом до Fe^{3+} , причем последние снова могут принимать участие в фотохимическом инициировании радикальных реакций [2, 4, 9]. Это, по-видимому, приводит к большей протяженности изотерм разрушения на воздухе (рис. 4, а) при малых концентрациях Fe^{3+} по сравнению с соответствующими изотермами в атмосфере CO_2 (рис. 4, б).

Для процесса термофлуктуационного разрушения коэффициенты A и α зависят от температуры. В настоящей работе изучалось влияние температуры на скорость радикаломеханического разрушения ПММА. Из рис. 6, а видно, что наклон прямолинейных участков изотерм при разных температурах не изменяется, т. е. $\alpha_p = \text{const}$, тогда как значение коэффициента A_p уменьшается с увеличением температуры. Эффективная энергия активации E_p , рассчитанная из аррениусовой зависимости величины A_p^{-1} от температуры (рис. 6, б), составляет $9,5 \pm 1$ ккал/моль.

По величине E_p процесс радикаломеханического разрушения значительно отличается от процесса разрушения нагруженного ПММА в условиях прямого действия УФ-света на полимер, для которого энергия активации ~ 2 ккал/моль, и от термофлуктуационного разрушения ПММА с эффективной энергией активации 54 ккал/моль [7]. Это различие, по-видимому, отражает разную природу актов инициирования разрывов. С другой стороны, такое же значение $E_p \approx 10$ ккал/моль характеризует радикаломеханическое разрушение и других полимеров: триацетата целлюлозы (ТАЦ) [2] и поликарбоната [4], инициированное фотолизом хлорного железа. В случае ТАЦ значение E_p связывали с актом распада срединных макрорадикалов [2]. Однако теперь ясно, что совпадение значений E_p для полимеров с различным химическим строением следует объяснять, по-видимому, наличием в этих системах одного и того же процесса инициирования радикальных реакций — процесса, связанного с фотолизом хлорного железа. В связи с этим в данной работе изучались закономерности превращения хлорного железа в ненапряженных пленках ПММА.

Закономерности фотопревращения инициатора. Закономерности фотохимического превращения хлорного железа в ПММА изучали по изменению спектра поглощения. Спектр поглощения инициатора, приведенный на рис. 1, содержит полосы аниона FeCl_4^- с $\lambda_{\text{макс}} = 315$ и 365 нм. Однако на эти полосы накладывается еще полоса поглощения катионов FeCl_2^+ с $\lambda_{\text{макс}} = 340$ нм, которые обычно координационно связаны с молекулами карбонилсодержащих соединений [9, 10]. Существование хлорного железа в ПММА в виде ионной пары наглядно проявляется при насыщении пленок хлористым водородом. В этом случае протекает реакция



где S — молекулы среды, включенные в координационную сферу, и в спектре поглощения инициатора (рис. 7, спектр 8) наблюдается уменьшение интенсивности поглощения в области $\lambda = 340$ нм при одновременном возрастании интенсивности полос $\lambda = 315$ и 365 нм. Можно полагать, что в твердом ПММА эта ионная пара не диссоциирует на частицы, содержащие один атом железа. На это указывает полученная в работе прямо пропорциональная зависимость отношения D/δ инициатора от концентрации Fe^{3+} (рис. 2).

Известно, что фотовосстановление хлорного железа до FeCl_2 сопровождается образованием HCl [6, 9]. В общем виде этот процесс можно записать еще следующим образом:



Образующийся HCl , как мы уже установили, должен взаимодействовать с исходным инициатором по уравнению (III). Совместное протекание реак-

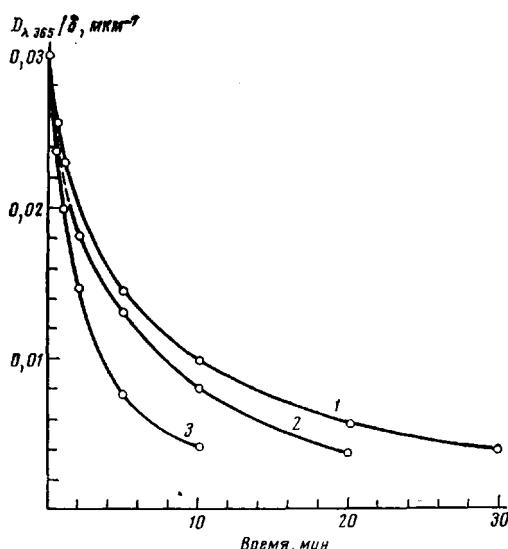


Рис. 8. Изменение D_{365}/δ в процессе фотолиза в вакууме $[\text{Fe}^{3+}] = 0,23$ вес.%, $I_0 = 0,86 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ при 22 (1), 38 (2) и 50° (3)

ций (III) и (IV) в ходе фотопревращения хлорного железа приводит к сложной трансформации исходного спектра поглощения и к сложному виду кривых $D(t)$ (рис. 7). На рис. 7, б приведены кривые изменения относительной оптической плотности при фотолизе для длин волн 340 и 365 нм. Наблюдаемая большая скорость падения D_{340} относительно D_{365} в начале процесса обусловлена тем, что реакция (III) приводит к частичному восстановлению анионов FeCl_4^- в виде кислоты HFeCl_4 . Таким образом, значение D_{365} в ходе реакции соответствует переменному составу двух различных инициаторов, причем оказалось, что скорость фотопревращения HFeCl_4 примерно на порядок меньше, чем исходного комплекса. Изучение закономерностей фотохимического расходования исходного инициатора $\text{SFeCl}_2^+\text{FeCl}_4^-$, проведенное по начальным участкам кривых $D_{365}(t)$, показало, что скорость расходования прямо пропорциональна как его концентрации, так и интенсивности действующего света (рис. 5). Исходная величина D в этих условиях поддерживалась постоянной. Концентрация Fe^{3+} изменялась с соответствующим изменением толщины пленки. Замена воздуха на CO_2 и вакуум не влияет на начальную скорость изменения D_{365} . Полученный результат свидетельствует о том, что расходование инициатора $\text{SFeCl}_2^+\text{FeCl}_4^-$, изученное по начальным скоростям процесса, формально-кинетически подчиняется уравнению первого порядка, несмотря на то, что в указанных условиях в случае соблюдения закона Ламберта – Бера начальная скорость изменения D не должна зависеть от концентрации Fe^{3+} . Обнаруженный кинетический закон обусловлен, по-видимому, сложным механизмом превращения исходной формы инициатора.

Если анализировать изменение D_{365} не по начальным участкам, а по ходу фотолиза, то надо ожидать, что кинетическая кривая $D(t)$ будет изменяться медленнее, чем того требует процесс 1-го порядка, вследствие промежуточного образования кислоты HFeCl_4 . Иными словами, будет имитироваться более высокий порядок изменения D , который отмечался в работах [2, 11]. Сложность изучаемого процесса превращения фотоинициатора проявляется также и в том, что его скорость зависит от температуры. На рис. 8 приведены кривые $D_{365}(t)$ при 22, 38 и 50°, полученные при фотолизе инициатора в вакууме. Из вида кривых следует, что с увеличением температуры скорость убыли инициатора увеличивается. Особенно наглядно влияние температуры проявляется на дальних стадиях превращения, когда протекает фотолиз уже преимущественно второй формы инициатора – HFeCl_4 . Когда $D=0,5D_0$, то величина энергии активации на этой стадии фотолиза составляет около 7 ккал/моль. Расчет величины энергии активации по начальным участкам кривых $D_{365}(t)$ приводит к значению ~4 ккал/моль. Это кажущееся уменьшение температурного коэффициента легко понять, учитывая, что термическое ускорение реакции (IV) приводит к соответствующему ускорению реакции (III), так что уменьшение поглощения исходного инициатора при $\lambda=365$ нм в началь-

ном участке кривой $D_{365}(t)$ компенсируется уменьшением концентрации инициатора в результате фотопревращения. Важно отметить, что введение в систему HFeCl_4 не только замедляет фотолиз исходного инициатора, но и способствует восстановлению анионов FeCl_4^- в виде кислоты HFeCl_4 . Таким образом, изучение закономерностей фотохимического расходования исходного инициатора $\text{SFeCl}_2^+\text{FeCl}_4^-$, проведенное по начальным участкам кривых $D_{365}(t)$, показало, что скорость расходования прямо пропорциональна как его концентрации, так и интенсивности действующего света (рис. 5). Исходная величина D в этих условиях поддерживалась постоянной. Концентрация Fe^{3+} изменялась с соответствующим изменением толщины пленки. Замена воздуха на CO_2 и вакуум не влияет на начальную скорость изменения D_{365} . Полученный результат свидетельствует о том, что расходование инициатора $\text{SFeCl}_2^+\text{FeCl}_4^-$, изученное по начальным скоростям процесса, формально-кинетически подчиняется уравнению первого порядка, несмотря на то, что в указанных условиях в случае соблюдения закона Ламберта – Бера начальная скорость изменения D не должна зависеть от концентрации Fe^{3+} . Обнаруженный кинетический закон обусловлен, по-видимому, сложным механизмом превращения исходной формы инициатора.

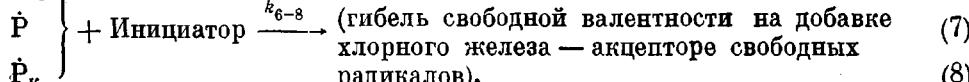
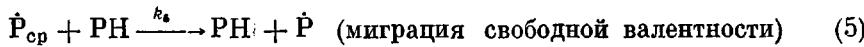
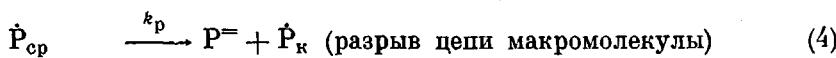
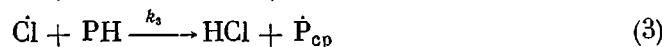
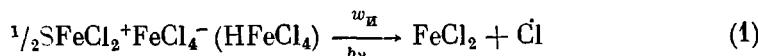
ный момент времени освещения частично компенсируется поглощением $h\nu, PH, E_a$

$$\text{второй формы инициатора } S\text{FeCl}_2^+\text{FeCl}_4^- \xrightarrow{\text{---}} H\text{FeCl}_4.$$

Спектрофотометрическое изучение расходования инициатора, переведенного в форму $H\text{FeCl}_4$ (рис. 7, а, спектр 8) насыщением пленок хлористым водородом, показало, по предварительным данным, что значение E_a находится в пределах 8–12 ккал/моль.

Сопоставление опытов, проведенных на воздухе, с опытами в инертной атмосфере показало, что кривые $D_{365}(t)$ совпадают на начальных участках. Однако на воздухе в отличие от инертной атмосферы величина D_{365} убывает не полностью, а до некоторого стационарного значения, соответствующего условию равенства скоростей фотовосстановления и термического окисления солей железа.

Механизм реакций, протекающих в полимере при распаде инициатора, можно записать в виде следующей схемы:



где $\dot{\text{P}}$, $\dot{\text{P}}_{cp}$ и $\dot{\text{P}}_k$ — макрорадикалы со свободной валентностью на боковых, метиленовых и концевых группах макромолекул соответственно. Согласно схеме реакций, в стационарных условиях скорость разрыва макромолекул w_p описывается уравнением $w_p = k_p [\dot{\text{P}}_{cp}]_{\text{стационар}}$

$$w_p = \frac{k_p k_3 w_n}{(k_2 + k_3)(k_p + k_5 [\text{PH}] + k_6 [\text{I}])} \quad (9)$$

Если учесть, что радикалы $\dot{\text{P}}_{cp}$, у которых свободная валентность локализована на малоподвижных сегментальных участках, могут в основном лишь участвовать в реакции разрыва и малоактивны в реакциях замещения, то при этом

$$k_p \gg k_5 [\text{PH}] + k_6 [\text{I}] \quad (10)$$

и выражение (9) упрощается

$$w_p = \frac{k_3}{k_2 + k_3} w_n \quad (11)$$

Известно, что атомарный хлор очень активен в реакциях радикального замещения, причем $k_2 \approx k_3$ и $E_2 \approx E_3 \approx 1$ ккал/моль. Следовательно, с учетом условия (10), процесс радикалоиндуцированной деструкции ПММА должен определяться в основном стадией инициирования как с точки зрения энергетики, так и влияния условий эксперимента.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют непосредственно сопоставить закономерности разрушения ПММА под действием радикалов в механически напряженном состоянии с закономерностями превращения инициатора свободных радикалов. Скорость радикаломеханического разрушения обычно определяют величиной, обратно пропорциональной долговечности, в частности A^{-1} . Как мы установили, она прямо пропорциональна интенсивности освещения и концентрации инициатора и зависит от

температуры так же, как и скорость расходования инициатора $SFeCl_2^+FeCl_4^-$. Влияние температуры на скорость обоих процессов также одинаково. Согласно полученным результатам, скорость радикаломеханического процесса разрушения можно выразить

$$A^{-1} = \text{const} \cdot w_n = \text{const} \cdot I_{\text{офе}}^{-\frac{9500}{RT}} [Fe^{3+}], \quad (12)$$

где ϕ — квантовый выход распада инициатора с образованием атомов хлора. Уравнение (12) выполняется независимо от того, что в ходе фотохимического процесса происходит быстрая замена исходного инициатора на $HFeCl_4$, для которого значение $\phi \sim$ в 15 раз меньше, чем для исходного комплекса $SFeCl_2^+FeCl_4^-$. Это указывает, на одинаковую, по-видимому, зависимость скорости превращения обеих форм хлорного железа от интенсивности, температуры и $[Fe^{3+}]$ и, возможно, только в том случае, если механическое напряжение не влияет на кинетику химических реакций (III) и (IV).

Скорость радикаломеханического разрушения, характеризуемая величиной A^{-1} , как оказалось, хорошо отражает механизм химических реакций, который не зависит от величины механического напряжения. Действие напряжения, ускоряющее процесс радикаломеханического разрушения (условие $\alpha > 0$), выражается, таким образом, не в активации химических реакций, а, по-видимому, в активации разрывов межмолекулярных связей. Эффективность этого процесса, характеризующегося величиной структурно-чувствительного коэффициента α_p , должна отражать, в первую очередь, молекулярно-физическую структуру полимера.

Можно полагать, таким образом, что изотермы радикаломеханического разрушения, характеризующие зависимость долговечности от напряжения, определяются суммарной «поврежденностью», в которую вносят свой вклад как разрывы химических связей, так и изменение межмолекулярного взаимодействия.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Михеев, Г. Б. Парийский, В. Ф. Шубняков, Д. Я. Топтыгин, Химия высоких энергий, 5, 77, 1971.
- Л. Н. Гусева, Ю. А. Михеев, Л. С. Рогова, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А16, 1093, 1974.
- Л. Н. Гусева, Д. Я. Топтыгин, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Высокомолек. соед., Б16, 11, 1974.
- О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А17, 546, 1975.
- Г. Б. Парийский, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2207.
- Ю. А. Михеев, Т. С. Поправко, Л. Л. Ясина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А15, 11, 1973.
- В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
- В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 424.
- А. И. Крюков, С. А. Иванецкая, Укр. химич. ж., 34, 3, 1968.
- И. И. Антипова-Каратеева, Ю. А. Золотов, И. В. Серякова, Ж. неорган. химии, 9, 1712, 1964.
- В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, Г. И. Корниенко, И. А. Красоткина, Н. И. Зайцева, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 198, 872, 1971.