

На рис. 4 представлены зависимости выхода полимера от времени и скорости полимеризации от концентрации ДДСН для этого случая. Порядок реакции по эмульгатору оказался равным 0,29, что хорошо согласуется с данными, приведенными в табл. 2 и на рис. 3. Одной из причин расхождения полученной величины  $n$  с литературными данными [16, 17] может быть различие в энергии адсорбции эмульгаторов, использованных в этих работах, с энергией адсорбции ДДСН. Интересно отметить, что в работе [18], в которой применялся ДДСН,  $n$  для ММА найдено 0,4.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что порядок реакции по эмульгатору в эмульсионной полимеризации является переменной величиной и определяется энергией адсорбции эмульгатора на данной межфазной поверхности. Уменьшение энергии адсорбции сопровождается соответствующим увеличением значения площади, занимаемой молекулой эмульгатора в насыщенном адсорбционном слое на поверхности латексных частиц, что позволяет представить зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора в виде уравнения  $v = K (c_a)^{K_1 A_s}$ , в котором показатель степени приобретает конкретный физический смысл.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.
2. С. С. Медведев, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 5.
3. E. Bartholome, H. Gerrens, R. Herbeck, H. M. Weitz, Z. Elektrochem., 60, 334, 1956.
4. H. Gerrens, Z. Elektrochem., 60, 400, 1956.
5. B. M. E. Van der Hoff, J. Phys. Chem., 60, 1250, 1956.
6. B. M. E. Van der Hoff, Advances Chem. Ser., 34, 6, 1962.
7. Z. Manyssek, A. Resebek, J. Polymer Sci., 56, 47, 1962.
8. H. Cherdron, R. Schulz, W. Kern, Markomolek. Chem., 32, 197, 1959.
9. R. Patsiga, M. Litt, V. Stannett, J. Phys. Chem., 64, 801, 1960.
10. S. Okamura, T. Motoyama, J. Polymer Sci., 58, 221, 1962.
11. S. Takeshi, T. Masaaki, M. Suco, J. Appl. Polymer Sci., 18, 2249, 1974.
12. V. I. Yeliseyeva, A. V. Zuikov, Polymer Preprints, 16, 143, 1975.
13. В. И. Елисеева, А. В. Зуйков, А. Мамадалиев, Высокомолек. соед., A18, 1141, 1976.
14. D. J. Donahue, L. E. Bartel, J. Phys. Chem., 56, 480, 1952.
15. А. В. Зуйков, А. И. Васilenко, Коллоидн. ж., 37, 640, 1975.
16. Т. Кришан, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 5, 535, 1963.
17. G. W. Breitenbach, K. Kuchner, H. Fritze, H. Tarnowitcki, Brit. Polymer J., 2, 13, 1970.
18. J. G. Brodnyan, J. A. Cala, Th. Konen, E. Keley, J. Colloid Sci., 18, 73, 1963.

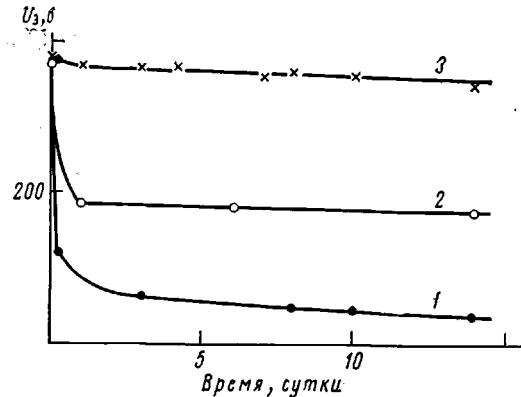
УДК 541.64:539.2

#### ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

B. A. Закревский, B. A. Пахотин, B. A. Фомин

Согласно существующим представлениям, зарядка полимерных пленок в коронном разряде происходит за счет оседания ионов [1] или электронов [2] из газового промежутка между поверхностью пленки и коронирующим электродом с последующей инжекцией их в полимер и закреплением на ловушках разной глубины. В процессе хранения или эксплуатации электретов заряд их уменьшается.

Настоящая работа посвящена исследованию стабильности электретов из пленки ПЭ высокой плотности, заряженных в отрицательной короне при их хранении в свободном состоянии. Сравнивались зависимости электретной разности потенциалов (ЭРП) от времени для электретов из неориентированной и одноосно ориентированной (степень вытяжки  $\lambda = 10-11$ ) пленок ПЭ толщиной 22–25 мкм. Начальные значения ЭРП были одинаковыми у всех электретов и равнялись 370 в. Зарядка ориентированных пленок производилась в двух режимах: в ненагруженном состоянии и в условиях действия одноосного растягивающего напряжения  $\sigma = 20 \text{ кГ/мм}^2$ . После электретирования образцы разгружались, так что зависимости ЭРП от времени во всех случаях снимались для ненагружен-



Зависимость электретной разности потенциалов  $U_3,6$  от времени. Пояснения кривых см. в тексте

ных образцов. Исследовать стабильность электретов в нагруженном состоянии не удалось, так как у таких электретов через несколько минут после нанесения заряда возникали макротрешины, в результате чего происходил обрыв образцов. ЭРП измерялась компенсационным методом с вибрирующим электродом.

Результаты измерений представлены на рисунке. Кривая 1 относится к электрету из неориентированной, кривые 2, 3 — к электрету из одноосно ориентированной пленки, заряженной в ненагруженном и нагруженном состояниях соответственно. В дальнейшем для краткости эти электреты будем называть электретами 1, 2 и 3.

Как видно из рисунка, наименьшей стабильностью (особенно в начальный период хранения) обладают электреты 1, а наибольшей — электреты 3: за 1–3 суток ЭРП электрета 1 падает примерно в 5 раз, электрета 2 — в 2 раза, а ЭРП электрета 3 изменяется незначительно. При длительном хранении спад ЭРП со временем у электретов 1 и 2 замедляется, и разрядка всех трех образцов происходит примерно с одинаковой скоростью (1,3–1,7 в/сутки).

Снижение ЭРП со временем может быть обусловлено либо компенсацией гомозаряда собственными носителями в полимере, либо освобождением захваченных носителей из ловушек с последующим дрейфом их на электроды [3]. Как показали измерения, электропроводность неориентированной пленки превышает электропроводность ориентированной пленки всего в 1,8 раза (через 2 часа после начала измерения). Ясно, что такое небольшое отличие в величинах электропроводности пленок не может объяснить даже разницу в свойствах электретов 1 и 2, не говоря уже о различии электретов 1 и 3. Непонятно также, в чем причина большей стабильности электрета 3 по сравнению с электретом 2. Отмеченные обстоятельства позволяют предположить, что стабильность рассматриваемых электретов

определяется скоростью освобождения зарядов из ловушек и, следовательно, разница в свойствах электретов 1—3 связана с разной глубиной ловушек в них.

Встав на эту точку зрения, следует заключить, что в электрете 3 заряды в приповерхностных слоях пленки находятся в глубоких ловушках с энергией захвата, равной, по-видимому, нескольким эв. Наоборот, для электрета 1 характерно наличие только мелких ловушек. В электрете 2 заряды, по-видимому, захватываются как глубокими, так и мелкими ловушками. Действительно, из рисунка видно, что кривая 2 состоит из начального участка, на котором происходит быстрый спад ЭРП (в течение 1 суток) и участка, на котором происходит очень медленное уменьшение ЭРП со временем. Быстрый спад ЭРП на первом участке связан с освобождением зарядов из мелких ловушек, а последующее слабое изменение — с исчерпанием их числа. Освобождение зарядов из глубоких ловушек при комнатной температуре идет с малой скоростью.

Очевидно, для подтверждения высказанных предположений необходимо указать причину резкого различия в условиях стабилизации зарядов (ионов и электронов) в неориентированной и ориентированной (и, в первую очередь, электретированной под нагрузкой) пленках ПЭ. Эта причина состоит, по нашему мнению, в заметном отличии в химическом строении макромолекул в исследованных трех типах пленочных электретов. Известно, что под нагрузкой в ориентированных пленках протекают механодеструкционные процессы, инициированные активными концевыми свободными макрорадикалами, образующимися при разрыве химических связей в основных цепях макромолекул [4, 5]. В результате в полимере накапливаются концевые атомные группировки, содержащие связи C=C и C=O, концентрация которых в среднем по объему достигает  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Существенно, что поскольку разрыв макромолекул носит цепной характер, то разрушаются большие группы близлежащих макромолекул в перенапряженных межкристаллитных внутрифибрillлярных аморфных прослойках, следствием чего является образование в нагруженных ориентированных полимерах субмикротрещин с попечечными размерами 100—200 Å [6]. Локализация разрушения в части аморфных прослоек ведет к высокой локальной концентрации вновь образующихся химически стабильных концевых атомных группировок с ненасыщенными связями. Установлено далее, что в приповерхностных слоях полимерных пленок (на глубине  $\sim 1 \text{ мкм}$ ) концентрация группировок с ненасыщенными связями не менее чем на порядок величины превосходит объемную концентрацию [7]. Это означает, что вблизи поверхности разрушается большая часть аморфных прослоек, чем в объеме. Под действием заряженных частиц также происходит деструкция макромолекул. Совместное действие облучения и механического напряжения усиливает интенсивность деструкционных процессов, увеличивая число аморфных областей, подвергнутых разрушению. Следствием этого является наблюдаемое нами резкое уменьшение долговечности напряженных пленок, обработанных коронным разрядом.

Таким образом, есть все основания полагать, что в поверхностных слоях электрета 3 имеется большое число разрыхленных микрообластей, обогащенных группировками с C=C-связями и кислородсодержащими группировками. Кислородсодержащие группировки обладают значительными дипольными моментами, для C=C-связей характерна высокая поляризуемость из-за наличия подвижных л-электронов. Важно также, что, будучи концевыми, эти атомные группы могут легко ориентироваться под действием внешних сил. Все это создает в указанных микрообъемах особые условия, благоприятствующие захвату заряженных частиц (из-за изменения диэлектрических свойств). Благодаря высокой поляризуемости полимерного вещества в микрообластях заряды в них должны быть окружены соответствующим образом ориентированными дипольными молекулами, что приведет к большой энергии захвата (энергии сольватации). В этом и со-

стоит, по нашему мнению, причина высокой стабильности электрета 3. Заряды в нем, по-видимому, захватываются в полостях, окруженных полярными молекулами.

При ориентации полимерных пленок также протекают деструкционные процессы, сопровождающиеся накоплением группировок с ненасыщенными связями [8]. При этом на последних стадиях ориентирования (при предельных степенях вытяжки, что и имело место в настоящей работе) происходит образование субмикротрещин [9], однако концентрация последних в ориентированной пленке сравнительно невелика, так что в электрете 2 не все заряженные частицы захватываются глубокими ловушками, находящимися в разорванных аморфных прослойках. В результате установившийся через 1 сутки уровень ЭРП в электрете 2 существенно ниже, чем в электрете 3.

Обнаруженное явление влияния механической нагрузки на процесс электретирования полимерных пленок может быть, по всей видимости, использовано для получения стабильных электретов. Предложенное объяснение полученных в работе результатов следует рассматривать как рабочую гипотезу, нуждающуюся в подтверждении.

Физико-технический  
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Политехнический институт им.  
М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
19 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Reiser, M. W. Lock, J. Knight, Trans. Faraday Soc., 65, 2168, 1969.
2. R. A. Creswell, M. M. Perlman, J. Appl. Phys., 41, 2365, 1970.
3. М. Э. Борисова, С. Н. Койков, В. А. Парибок, В. А. Фомин, Материалы Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков и перспективы ее развития», 1973, т. 2, стр. 149.
4. С. И. Журков, И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Докл. АН СССР, 157, 1431, 1964.
5. W. A. Sakrewski, W. E. Korsukow, Plaste und Kautschuk, 19, 92, 1972.
6. С. Н. Журков, В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Физика твердого тела, 13, 2004, 1971.
7. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, А. Е. Чмель, Высокомолек. соед., А17, 665, 1975.
8. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, Л. Р. Шалаева, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, 387.
9. В. А. Марихин, Л. П. Масникова, Сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977.

УДК 541(64 + 127) : 547(39+538.141)

#### КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ бис-(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)АКРИЛАТА Mn(III) Л. И. Пушкирева, К. В. Белогородская, А. Ф. Николаев

При взаимодействии триацетилацетоната Mn(III) (ТАМ) и ненасыщенных карбоновых кислот нами были получены новые смешанные хелаты — бис-(ацетилацетонато)карбоксилаты Mn(III). Предварительные опыты по полимеризации MMA и стирола показали, что наиболее активным среди указанных хелатов является бис-(ацетилацетонато)-акрилат Mn(III) (БААМ) [1]. Кинетические параметры полимеризации мономеров, вызываемой данными инициаторами, ранее не изучали. В настоящей статье представлены новые данные по исследованию реакции инициирования полимеризации метилметакрилата (MMA) и стирола в присутствии БААМ и определению соотношения  $k_p/k_0^{0,5}$  двумя независимыми методами.