

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.

Кинетическое исследование полимеризации проводили в массе дилатометрическим методом по методике [2] при 45–60° для MMA и 70–90° для стирола. Синтез стабильного радикала Бенфильда (РБ) осуществляли по методике [3].

Для определения константы инициирования  $k_i$  служил так называемый метод акцептора, основанный на применении сильных ингибиторов

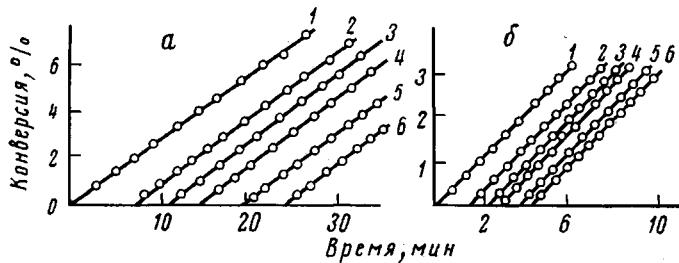


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA (a) и стирола (b), инициируемой БААМ,  $[I] = 0,01$  моль/л:

$a$  — в присутствии РБ  $\cdot 10^4$  моль/л: 1 — 0; 2 — 1,52; 3 — 2,16; 4 — 3,08; 5 — 4,01; 6 — 5,00 (60°);  $b$  — в присутствии *n*-НДМА  $\cdot 10^4$  моль/л: 1 — 0; 2 — 1,44; 3 — 2,02; 4 — 2,30; 5 — 3,34; 6 — 4,00 (90°)

[4]. В качестве ингибитора для MMA использовали РБ, пригодность которого для количественного исследования показана в ряде работ [2, 5, 6]. В кинетических исследованиях полимеризации стирола под действием БААМ РБ оказался непригодным, так как не проявил свойств сильного ингибитора. Показано, что выбранный ингибитор при полимеризации одного и того же мономера может проявлять слабый или сильный эффект в зависимости от используемого инициатора [5–8]. Для ингибиции полимеризации стирола в присутствии БААМ был применен *n*-нитрозодиметиланилин (*n*-НДМА). При полимеризации MMA и стирола проявляется четкое ингибирование (рис. 1), а также наблюдается линейная зависимость индукционного периода  $\tau_{\text{инд}}$  от концентрации ингибитора  $Z_0$  (рис. 2). На основании указанных фактов выбранные соединения (РБ и *n*-НДМА) можно считать эффективными ингибиторами полимеризации MMA и стирола в присутствии БААМ. Исходя из полученных значений  $\tau_{\text{инд}}$ , опре-

**Кинетические параметры полимеризации MMA и стирола в присутствии  
*bis*-(ацетилацетонато)карбоксилатов Mn(III) ( $[I]=0,01$  моль/л)**

| Инициатор     | $T, ^\circ\text{C}$ | $k_p/k_0^{0,5}$ | $k_{\text{и}} \cdot 10^{-4}, \text{сек}^{-1}$ |       |        | $E_{\text{и}}$ | $E_p - \frac{1}{2} E_0$ | $E_0$ | Литера-<br>тура |
|---------------|---------------------|-----------------|---|-------|--------|----------------|-------------------------|-------|-----------------|
|               |                     |                 | $k'$  | $k''$ | $k'''$ |                |                         |       |                 |
| <b>MMA</b>    |                     |                 |   |       |        |                |                         |       |                 |
| БААМ          | 60                  | 0,088           | 3,65  | 3,47  | 3,43   | 20,6           | 4,1                     | 14,4  | [2]             |
|               | 50                  | —               | 1,38  | —     | —      | —              | —                       | —     |                 |
|               | 45                  | —               | 0,88  | —     | —      | —              | —                       | —     |                 |
|               | 60                  | 0,16            | 4,40  | —     | —      | —              | —                       | —     |                 |
| БААТФ         | 50                  | —               | 2,40  | —     | —      | 15,2           | 5,1                     | 12,7  | [2]             |
|               | 40                  | —               | 1,10  | —     | —      | —              | —                       | —     |                 |
| <b>Стирол</b> |                     |                 |   |       |        |                |                         |       |                 |
| БААМ          | 90                  | 0,068           | 16,0  | 16,2  | 15,6   | 22,8           | 6,4                     | 17,8  | [13]            |
|               | 80                  | —               | 6,4   | —     | —      | —              | —                       | —     |                 |
|               | 70                  | —               | 2,1   | —     | —      | —              | —                       | —     |                 |
|               | 80                  | —               | 7,9   | —     | —      | —              | —                       | —     |                 |
| БААТФ         | 70                  | 0,027           | 3,0   | —     | —      | 16,7           | 5,8                     | 14,2  | [13]            |
|               | 60                  | —               | 2,6   | —     | —      | —              | —                       | —     |                 |

деляли  $k_i$  и  $k_p / k_o^{0,5}$  по известным зависимостям [4], численные значения которых представлены в таблице. Температурная зависимость  $k_i$  в аррениусовых координатах позволила вычислить значения эффективных энергий активации инициирования  $E_i$  полимеризации MMA и стирола (таблица). Для сопоставления в таблице приведены кинетические данные для тех же мономеров, полученные в присутствии бис-(ацетилацетонато)три-

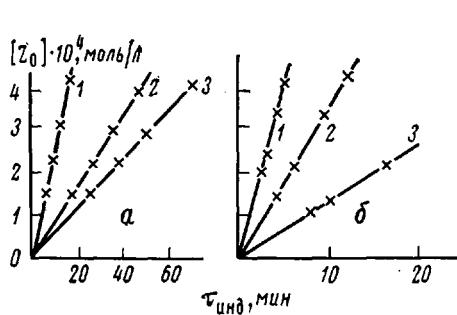


Рис. 2

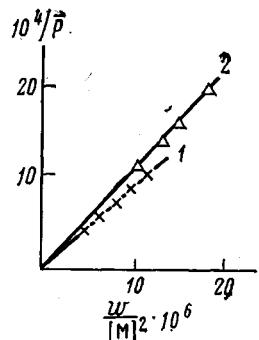


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость индукционного периода полимеризации MMA (а) и стирола (б) от концентрации ингибитора;  $[БААМ] = 0,01$  моль/л:

а — РБ;  $T^\circ$  С: 1 — 60; 2 — 50; 3 — 45;  
б — *n*-НДМА;  $T^\circ$  С: 1 — 90; 2 — 80; 3 — 70

Рис. 3. Зависимость  $1/P$  от  $w/[M]^2$ :  
1 — MMA (60°); 2 — стирол (90°)

Рис. 4. Зависимость  $1/w$  от  $1/[I]^{0,5}$ :  
1 — MMA (60°); 2 — стирол (90°)

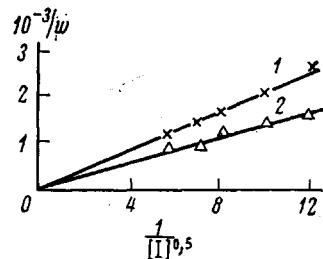


Рис. 4

фторацетата Mn(III) (БААТФ) [2, 13]. Для подтверждения правильности найденных значений использовали метод, основанный на нахождении зависимости обратной степени полимеризации от скорости процесса (рис. 3), согласно преобразованному уравнению Майо [4]

$$\frac{1}{P} = \frac{1 + \lambda}{2} \frac{k_o}{k_p^2} \frac{w}{[M]^2} + \frac{k_m}{k_p},$$

где  $\lambda$  — доля обрыва макрорадикалов диспропорционированием,  $k_m$  — константа скорости передачи на мономер. Для стирола известно, что обрыв цепи происходит преимущественно рекомбинацией, а для MMA использовали данные [9], принимая  $\lambda = 0,43$ . Исследование указанной зависимости проводили при конверсии не более 12%, поэтому передача цепи на полимер не учитывалась. Расчет молекулярных масс MMA и стирола сделан в соответствии с зависимостями [10]:

$$\lg M_v = \frac{1}{0,7} \lg [\eta] + 5,9 \quad (\text{MMA, ацетон, } 25^\circ) \quad (1)$$

$$\lg M_v = \frac{1}{0,69} \lg [\eta] + 5,464 \quad (\text{стирол, толуол, } 25^\circ) \quad (2)$$

Численные значения  $k_p / k_o^{0,5}$  для MMA при  $60^\circ$  и для стирола при  $90^\circ$ , найденные графическим путем в соответствии с уравнением Майо, и соответствующие им значения констант инициирования  $k''$ , представлены в таблице. Эти экспериментальные данные  $k''$  хорошо согласуются с вели-

чинами констант инициирования  $k'$ , найденными методом ингибиранной полимеризации, а также рассчитанными графически из зависимости  $\frac{1}{w}$  от  $\frac{1}{[I]^{0.5}} k'''$  (рис. 4), что позволяет убедиться в их достоверности. Таким образом, полученные новые хелаты являются активными инициаторами полимеризации ММА и стирола. Благодаря более высокой растворимости в органических растворителях по сравнению с БААТФ, БААМ может быть использован для полимеризации акриловых эфиров и других мономеров в широком диапазоне концентраций.

Найденные значения соотношений  $k_p / k_o^{0.5}$  находятся в известных пределах литературных данных для полимеризации ММА (0,085) [11] и стирола (0,073) [12], инициированных перекисями.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
20 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Л. Л. Пушкарева, Е. Д. Андреева, деп. ВИНИТИ 28.10.75 г. № 3103—75.
2. К. В. Белогородская, В. Г. Шибалович, Г. И. Иванова, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., А17, 370, 1975.
3. Ф. Тюдеш, Т. Бережных-Фельдеш, М. Азори, Acta chim. hung., 24, 91, 1960.
4. Х. С. Баэдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
5. Ф. Тюдеш, Т. Бережных-Фельдеш, М. Шимони, Высокомолек. соед., А9, 2284, 1967.
6. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
7. Г. В. Леплягин, Г. В. Антонова, С. Р. Рафиков, Р. Р. Файзуллов, Е. Е. Заев, В. А. Пономарева, Ю. Г. Гречишников, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 754.
8. М. Д. Гольфейн, Э. А. Рафиков, Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, А. В. Трубников, Высокомолек. соед., А17, 1671, 1975.
9. G. Schulz, G. Henrici-Olive, S. Olive, J. Phys. Chem., 27, 1, 1961.
10. А. И. Шатеништейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. М. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весовому распределению полимеров, «Химия», 1964.
11. Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А16, 2635, 1974.
12. Д. Хэм, Полимеризация виниловых мономеров, «Химия», 1973.
13. Е. М. Таркова, Диссертация, 1975.

УДК 541.64:539(55+3)

#### ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННОЙ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИКАРБОНАТА

**И. И. Перепечко, А. В. Проказов, А. М. Тарасов,  
Р. Г. Гумен**

Поликарбонатная (ПК) пленка последние годы находит все более широкое применение в различных областях современной техники. Тем не менее, вязкоупругие свойства этой пленки, ее структура и, в частности, влияние ориентации на вязкоупругое поведение почти не изучались. В связи с этим мы попытались изучить вязкоупругие свойства ПК-пленки в интервале температур  $-180 - +160^\circ$  ультразвуковым импульсным методом. Целью данной работы являлось также изучение влияния ориентации на вязкоупругое поведение поликарбоната.

Вязкоупругие свойства (динамический модуль Юнга и скорость ультразвука) измеряли на автоматическом ультразвуковом спектрометре [1] при частоте звука