

билизатора к ПКА в полисопряженную систему требует дальнейшего изучения.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского гос. ун-та
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
15 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Machulis, Э. Э. Торнау, Диффузионная стабилизация полимеров. «Минтис», Вильнюс, 1974.
2. A. H. Machulis, B. P. Коротков, A. B. Квиклис, Авт. свид. 367121; Бюлл. изобретений, 1973, № 8.
3. H. Aizo. Bull. Chem. Soc. Japan., 43, 3928, 1970.
4. A. A. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 276, 1971.

УДК 541(24+64):539.3

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Будтов В. П., Гандельсман М. И., Тереньтьева Л. И.

Разрушение полимеров под действием внешней нагрузки имеет кинетическую природу [1] и представляет собой сложный многоступенчатый процесс накопления дефектов (повреждений) на уровне элементарных связей в макромолекуле, на субмикроскопическом и микроскопическом уровнях и, наконец, образование и рост магистральной трещины [2]. Необходимость прогнозировать свойства материалов выдвигает требования к выяснению влияния молекулярных и структурных параметров полимеров на процесс разрушения. Влияние молекулярной массы на долговечность частично кристаллических полимеров изучалось в работах [3, 4] (рис. 1). При этом получены противоположные зависимости: для одних образцов (ориентированных) с ростом напряжения σ зависимость τ от ММ ослабляется (прямые 1, 2), для других (неориентированных) — усиливается (прямые 3, 4). Отметим, что наблюдается сильная зависимость τ от ММ: показатель a в соотношении $\tau = KM^a$ может быть порядка 2—8*.

Эти факты могут получить следующее качественное объяснение. Процесс разрушения можно рассматривать как многоуровневый с переходом под действием напряжения несущих нагрузку элементов из одного состояния в другое, при этом часть элементов в том или ином состоянии могут быть разрушены. Простая двухуровневая модель рассмотрена в работе [5]. Здесь под состоянием элемента подразумевается определенная надмолекулярная и молекулярная структура материала, взаимосвязь элементов молекулярной и надмолекулярной структуры: наличие кристаллических и аморфных областей, концентрация напряженных проходных цепей во внутри- и межфибриллярных прослойках, взаимное расположение кристаллитов [6, 7].

Переход из одного состояния в другое происходит тогда, когда время наблюдения (в данном случае долговечность) становится соизмеримо со временем релаксации τ_i — временем перехода из одного состояния в другое. Обозначим долговечность материала с элементами i -го уровня через τ_i . Предположим, что τ_i , кроме обычных зависимостей от σ , T , несколько зависит также и от ММ. Тогда переход из одного состояния в другое для образцов с разной ММ будет происходить при различных внешних условиях, в нашем случае при разных σ .

* Для справки укажем, что для вязкости расплава (когда осуществляется движение одной макромолекулы относительно другой) показатель зависимости от ММ равен 3,4, т. е. может быть ниже, чем для τ , когда подобного смещения макромолекул друг относительно друга в общем не наблюдается.

На рис. 2 показана (чисто схематически) зависимость τ от σ для двух образцов с разной ММ. Стрелками обозначены характерные значения σ_1 и σ_2 . В области $\sigma < \sigma_1$ и $\sigma > \sigma_2$ будет более слабая зависимость от ММ (сравните с рис. 1). При этом в области $\sigma > \sigma_2$ время наблюдения (долговечность) мало и не осуществляются переходы из одного состояния в другое. В области $\sigma < \sigma_1$ практически все элементы переходят из первоначального состояния в конечное — материал упрочняется. Легко видеть, что в области $\sigma_1 < \sigma < \sigma_2$ наблюдается значительно более сильная зависимость τ от ММ.

Этот своеобразный эффект «усиления» зависимости τ от ММ в заданном интервале σ (а в общем случае — в заданном интервале внешних ус-

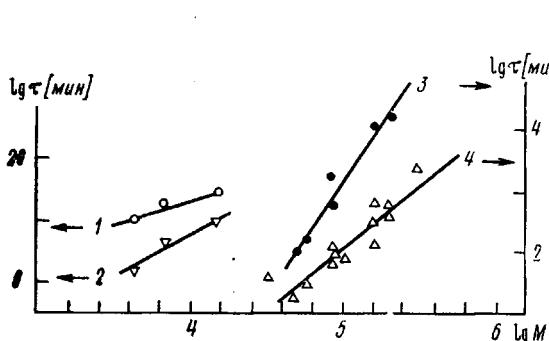


Рис. 1

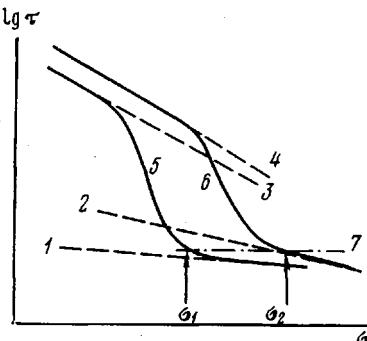


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость логарифма долговечности от молекулярной массы 1,2-ориентированного капроамида [3] ($\sigma=20$ (1); 40 кГ/см^2 (2)) и 3,4-неориентированного полиэтилена высокой плотности [4] ($\sigma=30$ (3), 70 кГ/см^2 (4))

Рис. 2. Схема зависимости долговечности τ_1 (1, 2), τ_2 (3, 4) и суммарной долговечности (5, 6) от σ для двух ММ; 7 — условие начала перехода элементов из одного состояния в другое. σ_1 и σ_2 — напряжения, при которых начинается переход из одного состояния в другое

ловий: температура и т. д.) является отражением того факта, что на обычную зависимость τ_i от ММ накладывается переход из одного состояния в другое. Подобные эффекты «усиления» влияния некоторого параметра можно наблюдать при любых переходах из одного состояния в другое. Например, при конфигурационных переходах в белках обнаружены аналогичные эффекты для зависимости коэффициента экстинкции от pH для разных T опыта [8]. Другим примером может служить зависимость удельного объема от температуры для разных времен кристаллизации [9].

Таким образом, предложенная качественная модель «кинетического усиления» позволяет объяснить противоречивые на первый взгляд и большие по величине зависимости τ от ММ для частично кристаллических полимеров. Мы надеемся, что в ближайшее время будут поставлены эксперименты по уточнению модели и дано более детальное ее описание.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
22 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. А. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
2. В. П. Тамуж, В. С. Куксенко, Микромеханика разрушения полимерных материалов, «Зинатне», 1978.
3. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Физика твердого тела, 4, 2184, 1962.
4. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, Высокомолек. соед., Б19, 156, 1977; А. Я. Гольдман, В. В. Щербак, И. Н. Андреева, Высокомолек. соед., А19, 2563, 1977.
5. Ю. Я. Готлиб, А. В. Добродумов, Высокомолек. соед., А20, 854, 1978.
6. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.

7. Ю. К. Овчинников, Н. Н. Кузьмин, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А20, 1942, 1978.
8. П. Флори, Статистическая механика макромолекул, «Мир», 1971, стр. 316.
9. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 217.

УДК 541.64:543.422.27:547(39+538.141)

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РОСТА ЦЕПИ ПРИ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ СТИРОЛ — МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИД МЕТОДОМ ЭПР

Игнатова Е. В., Стояченко И. Л., Лачинов М. Б.,
Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.

Известно, что использование комплексообразователей при радикальной сополимеризации позволило значительно расширить круг мономерных систем, приводящих к получению чередующихся сополимеров. В этом отношении классическим примером стала пара стирол — метилметакрилат (ММА), при свободнорадикальной сополимеризации которой образуется статистический сополимер, а при введении комплексообразователей типа кислот Льюиса ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl_{1,5}$ и др.) образуется продукт со строгим чередованием мономерных звеньев [1—3]. Однако механизм роста цепи в этой и подобных системах к настоящему времени остается дискуссионным.

Ранее нами было показано [4, 5], что при совместном исследовании методами ЭПР и низкотемпературной калориметрии размораживаемых стеклообразных мономерных смесей, содержащих заранее запасенные активные центры, можно получить информацию о механизме роста полимерной цепи. В настоящей работе использован этот подход к изучению механизма чередования при сополимеризации в системе стирол — MMA — диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ).

Мономеры очищали по общепринятым методикам и сушили над металлическим Са и CaH_2 . Технический $Al(C_2H_5)_2Cl$ перегоняли при пониженном давлении в токе Ar (81°/1 *torr*) и дозировали в тонкостенные шарики. Приготовление образцов осуществляли последовательной переконденсацией MMA и стирола к $Al(C_2H_5)_2Cl$ в вакууме, все операции проводили в темноте, так как рассеянный свет инициирует сополимеризацию. Полученные мономерные смеси с ДЭАХ хранили и облучали на УФ или γ -источнике Co^{60} при температуре жидкого азота. Облученные образцы размораживали со скоростью ~1,5 град./мин в резонаторе ЭПР-спектрометра «JES-P-10» (Япония) или в дифференциальном диатермическом калориметре, описанном в работе [6]. После размораживания образцов продукты реакции выделяли из реакционной смеси осаждением в *n*-гексане, содержащем ингибитор. Для отмывания сополимера от $Al(C_2H_5)_2Cl$ его переосаждали из хлороформа в подкисленный HCl метанол.

Для изучения механизма роста цепей в качестве основной была выбрана система стирол — MMA — ДЭАХ эквимольного состава (1:1:1). На рис. 1 приведены термографические кривые, полученные при размораживании необлученной и γ -облученной систем. Эндотермический эффект при -140 — -130° на этих кривых следует отнести к расстекловыванию образцов. Экзо- и эндотермические эффекты на кривой необлученного образца в районе -110 и -57° , по-видимому, связаны с кристаллизацией и последующим плавлением комплекса стирол — MMA — ДЭАХ. Полимеризация необлученного образца при низких температурах практически не