

нейного расширения смолы и наполнителя. Изменение количества субмикродефектов (рис. 2, кривая 4) носит экстремальный характер: при увеличении общей пористости до 3,4–4% концентрация дефектов увеличивается до 43%, а затем постепенно снижается. Наиболее интенсивное падение прочности увлажненных стеклопластиков (до 19–20% от исходной величины) приходится на максимум содержания субмикродефектов (рис. 2). Для материалов с пористостью до 2% и выше 7,8% снижение прочности по сравнению с исходной не превышает 8–10%.

Если кратковременное увлажнение (до 1000 ч) приводит к полностью обратимому снижению прочности, длительное воздействие воды ведет к необратимой потере прочности. Пористая структура обуславливает возможность реализации процессов переноса кинетически активных частиц к поверхности раздела компонентов и продуктов выщелачивания стекловолокна, идущих в противотоке к ионам H_3O^+ , OH^- . Эти процессы определяют, по-видимому, возможность описания разрушения стеклопластиков с помощью формально-кинетической модели [7]. Таким образом, один из способов повышения надежности и безотказности стеклопластиковых изделий в условиях повышенной влажности — исключение возможности капиллярных явлений и процессов массопереноса. Это может быть достигнуто либо герметизацией конструкционных стеклопластиков слоем термопласта, либо созданием диффузационного барьера в виде поверхностного, слабоармированного слоя связующего, выполняющего защитные функции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова Г. П., Павлов В. В. Механика полимеров, 1970, № 4, с. 585.
2. Альперин В. И., Корольков Н. В., Мотавкин А. В., Рогинский С. Л., Телешов В. А. Конструкционные стеклопластики. М.: Химия, 1979, с. 362.
3. Зинченко В. Ф. Механика полимеров, 1971, № 3, с. 522.
4. Кортэн Х. Т. Разрушение армированных пластиков. М.: Химия, 1967, с. 167.
5. Малицкая И. Г., Юрьев С. В., Лущик В. В. Физико-химическая механика материалов, 1974, т. 10, № 5, с. 64.
6. Герасимов И. Я., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Шлыгин А. И. Курс физической химии. М.: Госхимиздат, 1963, т. 1, с. 624.
7. Макаров В. Г., Перлин С. М., Маенков Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2087.

Куйбышевский политехнический
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
1.XII.1981

УДК 541.64:542.952

НАЧАЛО АВТОУСКОРЕНИЯ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДА В МАССЕ

Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П.,
Кабанов В. А.

В последнее время появился ряд работ [1–3], посвященных изучению условий наступления гель-эффекта при радикальной полимеризации в массе. Общим для этих работ является предположение о том, что начало автоускорения связано со структурообразованием реакционных систем. Поскольку возможность структурообразования определяется природой мономера и образующегося полимера, а также их взаимодействием, представляло интерес изучить начало гель-эффекта при полимеризации мономеров однотипного строения. Цель данной работы — изучение кинетических параметров, определяющих начало автоускорения, в ходе радикальной полимеризации гомологического ряда алкилметакрилатов на примере полимеризации метилметакрилата (ММА), *n*-бутилметакрилата (БМА) и *n*-октилметакрилата (ОМА).

Использовали технические ММА и БМА. ОМА получали реакцией переэтерификации ММА согласно работе [4]. Мономеры очищали по общепринятой методике. Полимеризацию инициировали термическим разложением перекиси лаурила (ПЛ) при 60°. Молекулярные массы образующихся полимеров варьировали изменением концентрации инициатора и введением различных количеств передатчика цепи — лаурилмеркаптана (ЛМК). Реакционные смеси для кинетических исследований вакуумировали с целью удаления растворенного кислорода воздуха. Кинетику полимеризации измеряли на микрокалориметре ДАК-1-1 в изотермических условиях.

Характеристические конверсии начала автоускорения определяли по перелому зависимости логарифма приведенной скорости полимеризации ($\lg v_p/[M]$) от кон-

Рис. 1. Методы определения конверсии q_{1g} (1) и q_m (2) начала автоускорения (ОМА, $[ПЛ]=3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 60°)

Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации от конверсии для ММА (1), БМА (2) и ОМА (3) ($[ПЛ]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°)

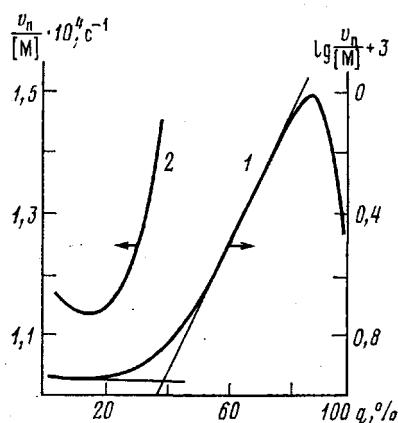


Рис. 1

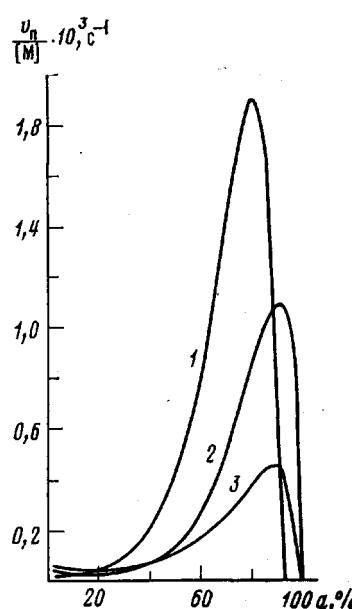


Рис. 2

версии q_{1g} [5] и по минимуму приведенной скорости полимеризации q_m согласно работе [6] (рис. 1).

ММ полимеров, образовавшихся к началу гель-эффекта, определяли вискозиметрически, используя следующие уравнения [7]:

$$[\eta] = 8,69 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,76} \quad (\text{для ПММА в бензоле при } 30^\circ)$$

$$[\eta] = 0,29 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,98} \quad (\text{для ПБМА в хлороформе при } 20^\circ)$$

$$[\eta] = 4,47 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,69} \quad (\text{для ПОМА в метилэтилкетоне при } 23^\circ).$$

На рис. 2 приведены зависимости приведенной скорости полимеризации от конверсии для трех изученных мономеров в сопоставимых условиях. Рассчитанные по начальным участкам кинетических кривых значения отношения $k_p/k_o^{1/2}$ хорошо соответствуют опубликованным данным [8, 9]. Полимеризация всех трех мономеров сопровождается автоускорением. Видно, что по мере увеличения бокового заместителя метакрилата гель-эффект становится менее выраженным: начало автоускорения смещается в область больших степеней превращения и отношения максимальной приведенной скорости полимеризации к начальной уменьшаются в ряду ММА — БМА — ОМА и имеют значения ~80, 35 и 10 соответственно, что согласуется с данными [9].

Ранее для ММА и БМА [10] была установлена зависимость между конверсией начала автоускорения, определенной по перелому зависимости логарифма приведенной скорости полимеризации от конверсии (q_{1g})

и средневязкостной степенью полимеризации \bar{P}_v макромолекул, образовавшихся к моменту, когда $q=q_{lg}$

$$\bar{P}_v^\alpha \cdot q = K, \quad (1)$$

где K и α – характеристические константы для данной пары полимер – мономер. Нами обнаружено, что это же соотношение выполняется для всех изученных мономеров, причем уравнение (1) справедливо как для $q=q_{lg}$, так и для $q=q_m$. Следует отметить, однако, что при степенях полимеризации <1000 соотношение (1) не выполняется. Возможные причины этого будут рассмотрены ниже.

Зависимости q от \bar{P}_v для исследованных систем приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что увеличение степени полимеризации макромолекул,

Значение констант K и α в уравнении (1)

Мономер	K	α	K	α	N_c
	q_m		q_{lg}		
MMA	450	0,5	800	0,5	~90
BMA	320	0,4	400	0,3	~170
OMA	290	0,3	260	0,2	~260

образовавшихся к началу гель-эффекта, в случае всех трех систем полимер – мономер приводит к уменьшению обеих характеристических конверсий, при этом q_{lg} всегда больше q_m . В ряду метакрилатов по мере увеличения бокового заместителя при одних и тех же значениях степени полимеризации гель-эффект наступает позже, т. е. характеристические конверсии начала автоускорения увеличиваются. В таблице приведены значения констант K и α в уравнении (1) для различных метакрилатов.

Ранее нами на примере полимеризации MMA было показано [3], что при достижении конверсии q_{lg} в системе образуется так называемая сетка зацеплений. Это приводит к резкому падению константы бимолекулярного обрыва цепи и к автоускорению полимеризации. Используя полученные значения K и α , можно оценить среднее расстояние между узлами сетки зацеплений в изученном ряду полимеров. Такой расчет был проведен для K и α , соответствующих $q=q_{lg}$. Полученные значения N_c представлены в таблице. Видно, что N_c возрастает при переходе от MMA к BMA и к OMA. При этом полученные в настоящей работе величины весьма близки к величинам N_c ряда полиметакрилатов, определенным по результатам исследования механических свойств блочных полимеров [11]. Это соответствие величин N_c , рассчитанных из независимых кинетических и реологических измерений, позволяет считать, что начало автоускорения радикальной полимеризации мономеров метакрилового ряда действительно связано с образованием в реакционной системе сетки зацеплений. Тем самым установлена общность этих явлений для исследуемого ряда мономеров. Отмеченное выше отклонение от зависимости типа (1) в области малых значений степеней полимеризации, по-видимому, связано с трудностью образования сетки зацеплений короткими цепями.

Уравнение (1) выполняется также и для характеристических конверсий минимума скорости полимеризации. При этом необходимо отметить, что степени превращения, при которых наблюдается минимум скорости реакции для изученных мономеров, явно превышают величину $c^*=1/[\eta]$ – концентрацию заполнения реакционного объема клубками полиметакрилатов, набухших в растворах собственных мономеров. Этот факт противоречит интерпретации природы минимума скорости, выдвинутой в работах О'Дрисколла (см., например, работу [6]). Одновременно низкие значения α ($<0,5$), наблюдаемые в случае полимеризации BMA и OMA, ставят под сомнение и предположение о близости величин кон-

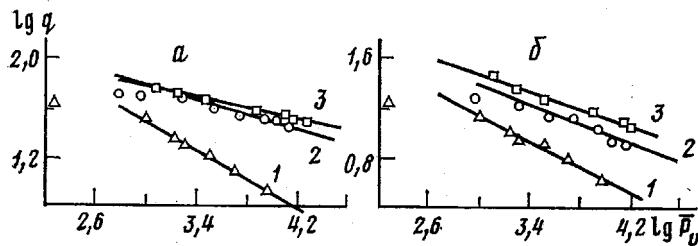


Рис. 3. Зависимость конверсии начала автоускорения от степени полимеризации образующегося полимера для ММА (1), БМА (2) и ОМА (3): а — $q = q_{ig}$, б — $q = q_m$

версии, соответствующей минимуму скорости полимеризации и концентрации заполнения реакционного объема невозмущенными клубками θ -размера, сделанное нами в предыдущей работе [3]. Таким образом, вопрос о физической природе минимума скорости реакции и о причинах низких значений показателя α остается предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность А. Р. Хохлову за участие в обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочервинский В. В., Карапетян Э. А., Рощупкин В. П., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2425.
2. Dionisio J. M., O'Driscoll K. F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 11, p. 3199.
3. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древаль В. Е., Череп Е. И., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2220.
4. Masaru Y., Junichi Y., Yoshiaki O. Makromolek. Chem., 1977, B, 178, № 2, S. 443.
5. Schulz G. V., Harborth G. Makromolek. Chem., 1947, B, 1, S. 106.
6. Dionisio J., Mahabadi H. K., O'Driscoll K. F., Abuin E., Lissi E. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 7, p. 1891.
7. Kurata M., Iwama M., Kamada K. Polymer Handbook / Ed. Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: Interscience, 1967, v. IV, p. 28.
8. Otsu T., Ito T., Imoto M. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 6, p. 2901.
9. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 303.
10. Lachinov M. B., Simonian R. A., Georgieva T. G., Zubov V. P., Kabanov V. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 613.
11. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 330.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.XII.1981

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Иванов Ю. М.

Температурно-временную зависимость прочности твердых тел [1, 2] анализировали в отношении отклонений значений долговечности от предсказываемых уравнением Журкова, наблюдавшихся как у непластифицированных [3, 4], так и у пластифицированных [5, 6] полимеров. При молекулярной пластификации [7] ориентированных полимеров основное влияние на долговечность оказывает, по-видимому, изменение межмолекулярного взаимодействия. С целью выяснения происходящих при этом явлений был исследован пластифицированный связанный влагой высококо-