

4. Havlicek J., Plavsky M., Hrouz J. J. *Macromolec. Sci. Phys.*, 1982, v. 21, № 3, p. 425.
5. Александров В. Н., Богданова Л. М., Найдовская В. И., Тарасов А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. *Высокомолек. соед. Б*, 1985, т. 27, № 12.
6. Соголова Т. И. В кн.: *Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов/Под ред. Туманова А. Т. М.: Машиностроение, 1973, т. 3, с. 81.*

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
29.XII.1984

УДК 541.64 : 539.3

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ПРОГРЕВАНИИ И ДЕФОРМИРОВАНИИ

*Самарин А. Ф., Дьячков А. И., Штаркман Б. П.,
Бугрова Т. А., Чернавин В. А., Куклин Э. А.*

Известно, что на конечной стадии полимеризации метилметакрилата (ММА) и при прогревании ПММА выше температуры стеклования ММ полимера снижается, а сформированное бимодальное ММР трансформируется в конце полимеризации в унимодальное [1]. Несмотря на то что дополимеризация в области температуры стеклования и прогревание органического стекла при переработке при 135–170° — распространенные технологические приемы, практически не исследована термодеструкция ПММА ниже 170° [2–4], а данные по термодеструкции деформированного ПММА отсутствуют. Поэтому возникает необходимость изучения влияния перечисленных факторов на ММ полимера, от которой зависят многие свойства полимерных изделий.

Полимеризацию ММА (инициатор — циклогексилпероксидикарбонат) проводили в массе. Образцы 1 и 2 получены в две стадии (обе — до предельных конверсий): первая при 20°, вторая при 120°. Образцы 3 и 4 получены при 20° (содержание мономера 30 и 52%); остальные (кроме образца 3-1-1) — из четырех предыдущих термообработкой и деформацией (условия получения приведены в таблице). Двухосную вытяжку полимера осуществляли в высокоэластическом состоянии при 140°.

Радиолиз ПММА проводили при комнатной температуре. Источником γ -лучей служил ^{60}Co (мощность 0,31 Мрад/ч, доза 0,5 Мрад). Относительную концентрацию радикалов определяли с помощью радиоспектрометра РЭ-1306.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ находили в хлороформе при 25°. $[\eta]$ полимера, образующегося в ходе дополимеризации образцов 3 и 4 $[\eta]_д$, определяли по приведенному ниже уравнению, так как $[\eta]$ — характеристика, аддитивная по массе [5]

$$[\eta]_д = ([\eta]_{кpк} - [\eta]_{иpк}) / (p_k - p_{иk}),$$

где индексы «и» и «к» относятся к исходному и конечному полимеру, т. е. до полимеризации и после нее; p — степень конверсии. \bar{M}_v рассчитывали по уравнению [6]

$$[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_v^{0,8} \quad (\text{см}^3/\text{г})$$

В таблице приведены результаты по изменению $[\eta]$ и \bar{M}_v ПММА при полимеризации в области конверсий 48–100%, прогревании и деформировании.

Прогревание при 120–170° вызывает деструкцию ПММА. Энергия активации деструкции E_a , определенная по изменению ММ методом начальных скоростей [7] (исходная $M_0 = (4,2 - 7,5) \cdot 10^6$, температура прогревания 145–170°), оказалась равной 75 кДж/моль, что существенно ниже E_a , найденной по выделению летучих продуктов (130 кДж/моль [4]) и примерно втрое ниже E_a термодеструкции, определенной в интервале температур 296–311° [2].

Такое различие в энергиях активации, вероятно, связано с тем, что метод скорости изменения ММ фиксирует разрывы цепи, происходящие в наиболее напряженных местах неравновесных конформаций макромолекул высокомолекулярного ПММА [8]. Рост времен релаксации, связанный, например, с понижением температуры или повышением ММ, приводит к тому, что при определенных условиях E_a разрыва напряженных

Влияние термообработки и деформации на молекулярную массу ПММА

Образец	Прогревание		ε , %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	[η], 100 см ³ /г	[η] _д , 100 см ³ /г
	T°	время, ч				
1	—	—	0	4,6 ± 0,3	—	—
1-1	145	2	0	2,9 ± 0,3	—	—
1-2	145	2	73	3,9 ± 0,6	—	—
1-3	145	2	125	3,9 ± 0,2	—	—
1-4	145	2	155	3,9 ± 0,4	—	—
1-5	145	2	173	4,1 ± 0,1	—	—
1-6	145	2	237	4,1 ± 0,3	—	—
2	—	—	0	4,6 ± 0,6	—	—
2-1	135	2	0	3,7 ± 0,2	—	—
2-2	135	2	85	4,4 ± 0,1	—	—
2-3	135	2	104	4,3 ± 0,2	—	—
2-4	135	2	156	4,1 ± 0,3	—	—
3	—	—	0	6,6	13,6	—
3-1	Нагревание 2 град/мин до 120°	—	0	3,9	8,9	-2,4
3-1-1 (из 3-1)		1	0	3,6	8,4	-3,6
4	—	—	0	6,4	13,4	—
4-1	120	1	0	2,3	6,0	-0,8

связей становится ниже E_a отщепления мономера, определяемой по выделению летучих продуктов.

Резкое снижение ММ наблюдается и при полимеризации ММА в области конверсий 48—100%. Этот факт нельзя объяснить только образованием низкомолекулярного полимера. Расчеты показывают, что при этом происходит деструкция высокомолекулярной части полимера.

Обращают на себя внимание данные по изменению ММ деформированного ПММА. Исходя из теории разрушения [9], следовало ожидать, что при прогревании и одновременном деформировании ММ полимера будет снижаться более интенсивно, чем только при прогревании. Эксперимент показывает противоположные результаты. Можно предположить, что при деформировании неизбежное увеличение деструкции [9] перекрывается приростом ММ вследствие уменьшения подвижности макро-радикалов.

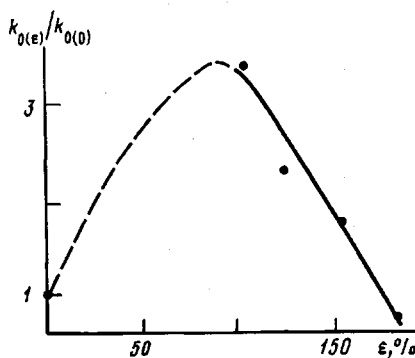
Это предположение подтверждается исследованием кинетики гибели макро-радикалов в образцах ПММА разной степени вытяжки, подвергнутых γ -облучению при комнатной температуре¹. На рисунке приведена зависимость относительной константы скорости обрыва $k_{o(\varepsilon)}/k_{o(0)}$ от степени вытяжки ε (индексы в скобках означают степень вытяжки). Оказалось, что с изменением ε константа скорости бирадикального обрыва k_o , осуществляемого в определенных соотношениях диспропорционированием и рекомбинацией, проходит через максимум. Рост k_o вызван, вероятно, тем, что в условиях увеличения ε и связанного с этим уменьшения гибкости и подвижности макро-радикалов последние все чаще претерпевают бирадикальный обрыв, не успев разойтись на достаточное расстояние.

¹ Авторы благодарят В. Л. Червякова за проведение радиолиза образцов ПММА.

(своеобразный полимерный «эффект клетки»). В ходе дальнейшего деформирования ограничения сегментального движения усиливаются настолько, что k_0 снижается при $\epsilon \approx 180\%$ до уровня недеформированного образца.

Известно, что при полимеризации ММА в массе доля рекомбинации растет с понижением температуры полимеризации (т. е. с замедлением движения радикалов) [10]. Сохранение ММ образцов с разной степенью вытяжки на одном уровне, несмотря на увеличение k_0 и неизбежное усиление деструкции, вызванное ростом ϵ , также можно объяснить влиянием роста доли рекомбинации в реакциях обрыва вследствие большего времени контакта макрорадикалов в условиях пониженной подвижности. В области уменьшения k_0 наряду с постепенным переходом реакций обрыва на рекомбинацию не исключена возможность передачи цепи на полимер.

Итак, при полимеризации ММА в области конверсий 48–100%, при прогревании (120–170°) и деформировании ПММА происходит деструкция полимера, причем прогревание снижает ММ меньше у деформированных образцов, нежели у недеформированных.



Зависимость относительной константы скорости обрыва от степени вытяжки

ЛИТЕРАТУРА

1. Самарин А. Ф., Дьячков А. И., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 7, с. 480.
2. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
3. Vywater S. J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 9, p. 879.
4. Small P. A. Trans. Faraday Soc., 1953, v. 49, № 364, p. 441.
5. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.—Л.: Наука, 1965, с. 79.
6. Bischoff J., Desreux V. Bull. Soc. Chim. Belg., 1952, v. 61, № 1, p. 10.
7. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1974. 400 с.
8. Cameron G. G., Kerr G. P. Makromolek. Chem., 1968, B. 115, S. 268.
9. Регель В. Р., Слуцкер А. А., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 469.
10. Bevington J. S., Melvill H. W., Taylor R. P. J. Polymer Sci., 1954, v. 12, № 67, p. 449.

Поступила в редакцию
7.I.1985

УДК 541.64:547.241

СИНТЕЗ МОНОСПИРОДИ(ОКСИМЕТИЛ)-о-КАРБОРАНИЛЕН — ТЕТРАХЛОРИЦИКЛОФОСФАЗЕНА И ПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Коршаков В. В., Бекасова Н. И., Пригожина М. П.,
Булычева Е. Г., Виноградова С. В.

В последние годы появились работы, посвященные синтезу и исследованию карборансодержащих полифосфазенов [1–4]. Одной из причин интереса к подобным полимерам является необходимость повышения термических характеристик полиорганосфазенов. Карборансодержащие полифосфазены получали замещением атомов хлора в полидихлорфосфа-