

Таким образом, термодинамический анализ механизма образования тяжей при деформации полимерных kleевых пленок, находящихся между двумя субстратами, дает возможность получить количественные характеристики их поверхностной энергии и позволяет установить зависимость когезионной прочности от толщины kleевой пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Чернин И. М. Докл. АН СССР, 1958, т. 123, № 4, с. 713.
2. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983, с. 337.
3. Хайкин С. Э. Физические основы механики. М.: Наука, 1971, с. 478.
4. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, с. 357.
5. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 28.

Научно-производственное объединение
«Наирит»

Поступила в редакцию
18.III.1986

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

УДК 541(515+64+24)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Гришин А. Н., Ревнов Б. В., Зверева Ю. А.,
Подосенова Н. Г., Будтов В. П., Попов В. А.

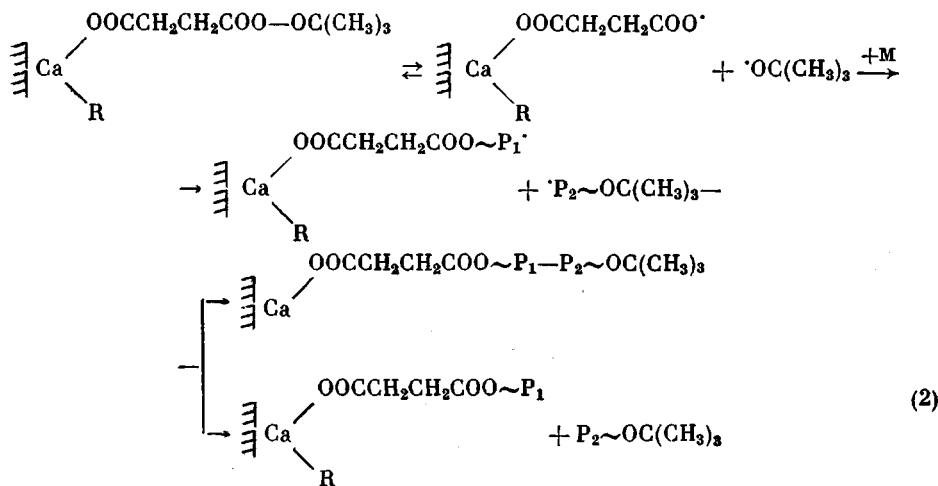
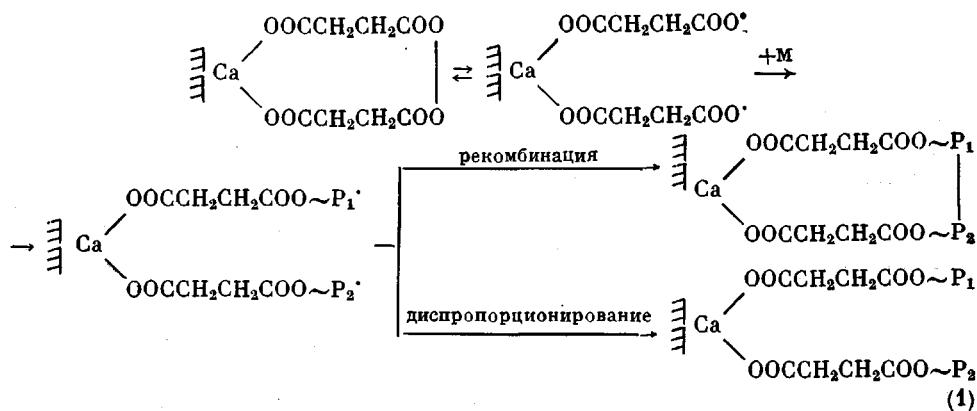
В последние несколько лет выявлены кинетические и структурно-морфологические особенности радикальной полимеризации, инициированной хемосорбированными на поверхности твердой фазы азо-, пероксидными и другими соединениями [1–4]. Установлено влияние строения и химической природы синтезируемого на поверхности твердой фазы частиц наполнителей полимерного модифицирующего слоя на некоторые свойства наполненных полимерных композиций [5, 6]. Однако влияние хемосорбции инициаторов на поверхности твердой фазы на ММ и ММР синтезируемых полимеров (часто определяющих комплекс физико-химических, механических и технологических свойств полимерных материалов) в литературе не рассматривалось.

В настоящей работе изучено влияние хемосорбции пероксида янтарной кислоты $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ – $\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ПЯК) иmono-трет-бутилового перэфира янтарной кислоты $(\text{CH}_3)_3\text{CO} – \text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ПЭЯК) на частицах карбоната кальция (мела) на молекуллярно-массовые характеристики синтезированного на их поверхности ПММА.

Образцы ПММА получали при 70° в условиях равной скорости инициирования в массе мономера по методике [3]. Анализ ММР полимеров осуществляли методом ГПХ при 25° в метилэтилкетоне на приборе типа «Waters-501» с набором хроматографических колонок, позволяющим проводить анализ ММ в интервале 10^3 – 10^7 . Калибровочную зависимость прибора определяли по стандартным образцам ПС фирмы «Waters» и пересчитывали для ПММА с использованием зависимости Бенуа [7].

Выбор пероксидов обусловлен тем, что в хемосорбированном состоянии они генерируют: либо два фиксированных на поверхности радикала (ПЯК, уравнение (1)), либо один фиксированный и один свободный ради-

калы (ПЭЯК, уравнение (2))

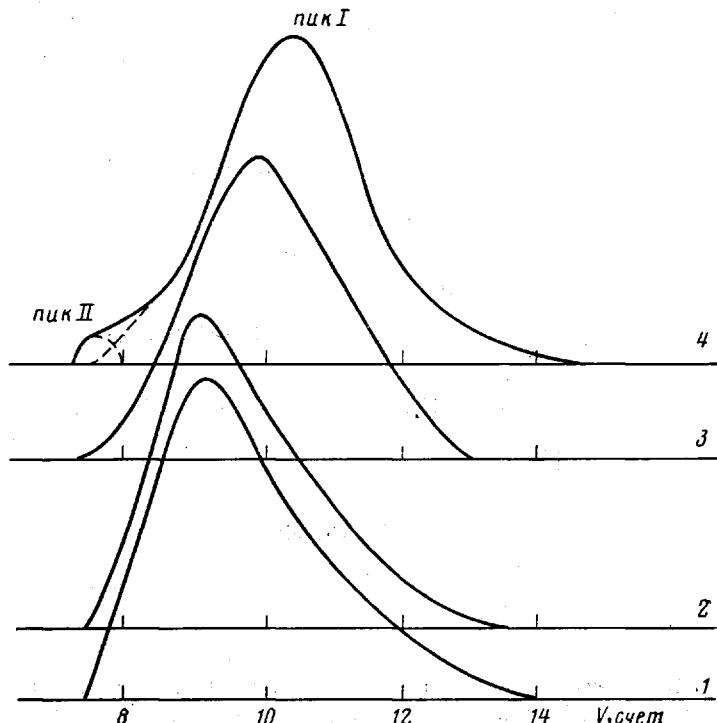


Типичные формы хроматограмм исследованных продуктов представлены на рисунке. Как видно, при инициировании полимеризации ММА свободными пероксидами хроматограммы получающихся полимеров идентичны (кривые 1, 2), что является следствием одинаковой подвижности образующихся при распаде радикалов.

Параметры ММР образцов ПММА, полученных при инициировании полимеризации свободными и привитыми к твердой фазе пероксидами

Инициатор	Время полимеризации, ч	Характер хроматограммы	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$
ПЯК свободный ПЭЯК свободный	2 2	Унимодальный »	925 1160	2650 2750
ПЯК привитой	2 4 5 6	Унимодальный » » »	600 600 820 830	1500 1500 2150 2250
ПЭЯК привитой	2	Бимодальный пик I пик II Общий пик	420 5800 460	890 6900 2500

Хроматограммы полимеров, синтезированных на поверхности мела в присутствии привитого ПЯК, унимодальны (кривая 3, таблица). Следует отметить, что ММ полимеров при инициировании привитым ПЯК несколько ниже, чем при инициировании свободным ПЯК (таблица), что обусловлено возрастанием k_0 за счет «родственного» обрыва макрорадикалов при полимеризации на поверхности твердой фазы [3], т. е. обрыва путем взаимодействия макрорадикалов, образованных из одной молекулы привитого инициатора (уравнение (1)). В ходе полимеризации MMA на поверхности мела наблюдается некоторое увеличение ММ полимера (таблица), что связано с уменьшением в процессе полимеризации скорости инициирования за счет расходования инициатора (расчеты показывают,

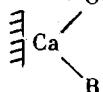


Хроматограммы образцов ПММА, полученных при инициировании полимеризации свободным (1) и привитым на мел (3) ПЯК, свободным (2) и привитым на мел (4) ПЭЯК. Время полимеризации 2 ч

что через 6 ч скорость инициирования должна снизиться в 20 раз [3]).

Основная особенность хроматограмм полимеров, полученных инициированием привитым ПЭЯК – их бимодальность¹. Значения ММ, рассчитанные по пику I, практически совпадают с таковыми, наблюдаемыми для случая полимеризации в присутствии привитого ПЯК. Это позволяет предполагать, что форма ММР, описываемая пиком I хроматограммы, контролируется реакцией бимолекулярного обрыва по родственному механизму (уравнение (2)).

Об образовании высокомолекулярной фракции ПММА (пик II) можно предположить следующее. Некоторые привитые радикалы



могут оказаться на поверхности твердой

фазы изолированными за счет диффузационного разделения первичных ра-

¹ Разделение хроматограмм на два пика осуществляли графически, как показано на примере кривой 4.

дикалов инициатора и не участвовать в бимолекулярном обрыве. В этом случае ММ полимера должна определяться реакцией передачи цепи на мономер; в выбранных условиях ($T=70^\circ$, $c_m=1.8 \cdot 10^{-5}$ [8]) ПММА должен характеризоваться $M_n \approx 5 \cdot 10^6$ и узким ММР. Экспериментальные значения M_n и M_w/M_n близки теоретическим (таблица).

Таким образом, радикальная полимеризация ММА, инициированная хемосорбированными на поверхности твердой фазы пероксидами, имеет некоторые отличия в ММР образующегося полимера от гомогенной полимеризации ММА. При этом в зависимости от химического строения инициатора возможен как родственный обрыв макрорадикалов, так и безобрывный характер протекания процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Ениколопян Н. С., Полозов Б. В., Дмитриенко А. В., Демидова В. А., Крупник А. М., Литковец А. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2064.
2. Попов В. А., Зверева Ю. А., Климов Е. С., Палаева Т. В., Гришин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1654.
3. Попов В. А., Гришин А. Н., Зверева Ю. А., Палаева Т. В., Фомин В. А., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 760.
4. Степанян А. О., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, № 3, с. 655.
5. Попов В. А., Гузев В. В., Зверева Ю. А., Гришин А. Н., Палаева Т. В., Савельев А. П., Потапова С. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 12, с. 2489.
6. Батчева Л. И., Потапова С. Н., Савельев А. П., Попов В. А., Борт Д. Н., Гузев В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 12, с. 892.
7. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 340 с.
8. Stilker M., Meyerhoff G. Makromolek. Chem. 1978, B, 179, № 11, S. 2729.

Поступила в редакцию
25.III.1986

УДК 541.64:542.943

ИНИЦИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛОГЕКСАДИЕНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е.

Окисление полиолефинов в твердой фазе подчиняется в целом тем же закономерностям, что и окисление в растворе, однако агрегатное состояние вещества оказывает существенное влияние на протекание отдельных стадий процесса. Как правило, в твердом полимере замедляются как реакции продолжения, так и реакции обрыва цепи [1]. Скорость окисления зависит также от степени кристалличности полиолефина [2, 3].

В этой связи представляло интерес изучить инициированное окисление твердого циклического полиолефина — полициклогексадиена, являющегося, по данным электрононографических исследований (рис. 1), полностью аморфным, и сравнить с окислением его в растворе в хлорбензоле [4].

Полициклогексадиен (ПЦГД) с $M=4200$ ($[\eta]=0.21$ дL/g, плотность 0,92 г/см³), полученный анионной полимеризацией циклогексадиена-1,3 [5], очищали центрифугированием и двукратным переосаждением этиловым спиртом из 5%-ных бензольных растворов. Для опытов использовали порошок ПЦГД с диаметром частиц 0,5–1,0 мм и удельной поверхностью 0,2 м²/г.

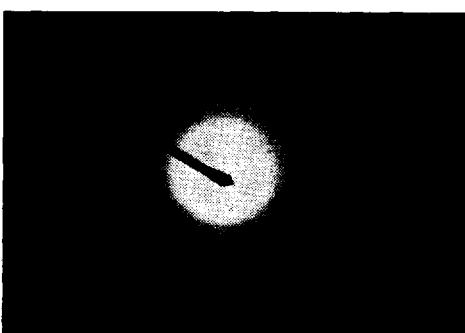


Рис. 1. Электронограмма пленки ПЦГД