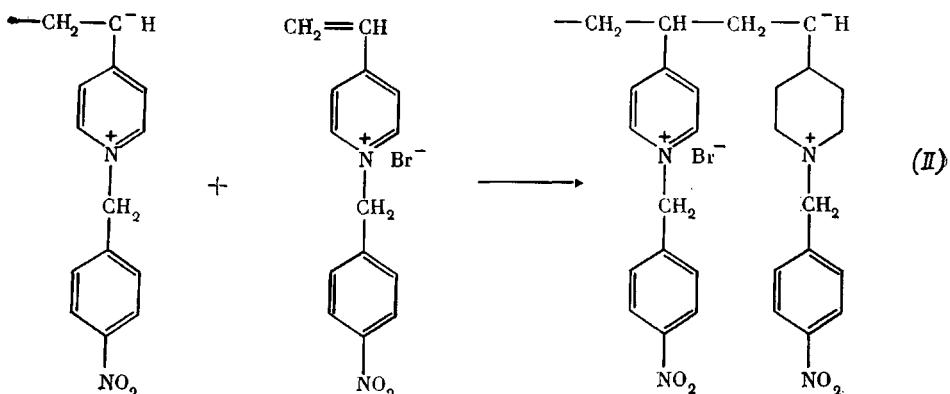


ператур $-30-0^\circ$ протекает вторая стадия спонтанной реакции, включающей инициирование и дальнейший рост цепей



Таким образом, использованный нами метод позволил в одной системе **раздельно** осуществить реакцию Меншуткина и полимеризацию мономерного продукта этой реакции, т. е. получить прямое экспериментальное подтверждение реакционной схемы, предложенной в работе [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Кабанов В. А., Алиев К. В., Разводовский Е. Ф. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. № 4. С. 604.
2. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975. С. 158.
3. Сергеев В. Г., Барановский В. Ю., Луковкин Г. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 65.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.VIII.1987

УДК 541.64 : 539.3

АТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Козлов Г. В., Микитаев А. К.

Согласно кинетическим концепциям разрушения [1, 2], атермический процесс разрушения, у которого роль теплового движения атомов исключается, реализуется при температурах, близких к 0 К, или при больших скоростях нагружения (близких к звуковым). Однако в условиях ударных испытаний восьми неориентированных полимеров было обнаружено, что атермическое разрушение наблюдается при температурах, значительно выше 0 К (>200 К), и при скоростях нагружения на ~ 3 порядка ниже скорости звука. Зависимости напряжения разрушения σ_p от температуры испытаний T , иллюстрирующие переход к атермическому разрушению для четырех из исследуемых полимеров, приведены на рисунке.

В ударных испытаниях использованы промышленные полимеры: аморфно-кристаллические ПТФЭ, ПЭТФ, ПЭВП, ПП и аморфные — ПК, ПММА, ПС и ПВХ. Термостатирование образцов выполнено по методике

[3], а σ_p определяли по методике [4]. Все образцы разрушались хрупко — в пределах линейного участка диаграммы нагрузка — время.

Экспериментально определенные температуры перехода к атермическому разрушению T_p приведены в таблице. Поскольку при хрупком разрушении неориентированных полимеров очагом разрушения является зона локальной вынужденной эластичности, образование которой связано с достижением определенного уровня свободного объема [5], имеются основания предположить, что T_p должна соответствовать температуре T_∞ , при которой полимер достигает состояния с постоянным уровнем свободного объема [6]. Это тем более вероятно, что попытка корреляции T_p с температурой β -перехода T_β [7] и дебаевскими температурами T_d [8] успеха не имела (таблица).

Величину T_∞ можно оценить следующим образом [6]:

$$T_\infty = \varepsilon / 2R, \quad (1)$$

где ε — энергия образования полостей свободного объема, R — газовая постоянная. Рассчитанные с использованием литературных значений ε [9] величины T_∞ также приведены в таблице. Хорошее соответствие величин T_p и T_∞ показывает, что уровень свободного объема в неориентированных полимерах оказывает определенное влияние на процесс разрушения. Это положение легко объясняется в рамках концепции разрушения Журкова

Экспериментальные и литературные параметры модели

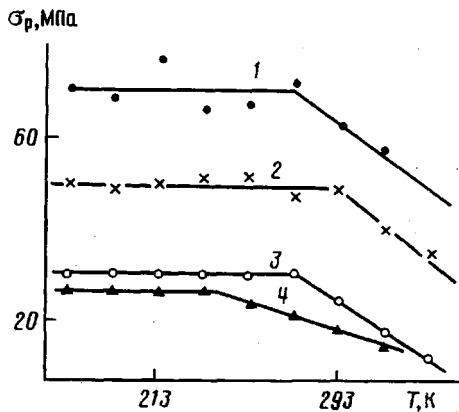
Полимер	T_p , К	T_β , К	T_d , К	ε , кДж/моль	T_∞ , К	σ_{\max} , МПа	σ_{at} , МПа
ПЭТФ	273	218	—	4651	280	129	64,5
ПА-6	273	215	195	4609	277	191	60
ПЭ	228	273	228	3770	227	60,6	29,6
ПП	233	273	245	3770	227	44,6	27
ПС	330	293	188	5388	324	134	53
ПММА	290	293	242	4819	290	252	72,3
ПК	293	203	335	5363	323	163	50,5
ПВХ	273	233	176	4483	270	88	30,1

[1], поскольку линейный коэффициент теплового расширения полимеров определяется не только колебательным вкладом атома, но и величиной свободного объема [10].

Согласно концепциям, развитым в работах [1, 2], напряжение атермического разрушения должно быть равно U_0/γ , где U_0 — энергия активации процесса разрушения при $\sigma_p=0$ и γ — активационный объем. Однако экспериментальные значения напряжения атермического разрушения σ_{at} оказались существенно (в 2–3 раза) меньше σ_{\max} (таблица).

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 11. С. 3344.
2. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. 391 с.
3. Arends C. B. // J. Appl. Polymer Sci. 1965. V. 9. № 11. P. 3531.
4. Козлов Г. В., Михайлов А. К., Мильман Л. Д. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 482.



Зависимость напряжения разрушения σ_p от температуры для ПЭТФ (1), ПК (2), ПВХ (3) и ПП (4)

5. Chow T. S. // Polymer Engng. Sci. 1984. V. 24. № 11. P. 915.
6. Sanchez I. C. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 10. P. 4204.
7. Boyer R. F. // Polymer Engng. Sci. 1968. V. 8. № 3. P. 161.
8. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. 272 с.
9. Boyer R. F. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1973. V. 7. № 3. P. 487.
10. Hirai N., Eyring H. // J. Polymer Sci. 1959. V. 37. № 1. P. 51.

Кабардино-Балкарский
государственный университет

Поступила в редакцию
1.IX.1987

УДК 541.64:542.952

АВТОУСКОРЕНИЕ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Налчаджян С. О., Асланян А. С.

Известно, что явление автоускорения (гель-эффект), характерное для радикальной полимеризации в гомогенных системах, наблюдается также при эмульсионной полимеризации (ЭП) [1, с. 128; 2, с. 129]. Считается, что автоускорение в гомогенной среде обусловлено уменьшением константы скорости обрыва, вызываемым повышением вязкости среды [1, с. 65; 3]. Систематические исследования этого явления привели к заключению, что автоускорение не может быть описано лишь на основе данных по изменению вязкости системы. Непосредственным параметром, определяющим начало автоускорения, является средняя степень полимеризации [4–7]. Решающее значение имеет образование пространственных структур [7], приводящее также к изменению механизма обрыва от квадратичного к линейному [5]. Кинетические данные обычно коррелируют с реологическими параметрами системы [6]. Отмечалось также влияние на кинетику автоускорения микронеоднородностей, возникающих при полимеризации [8].

Автоускорение при ЭП метилметакрилата проявляется при больших размерах полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) [9]; это обосновывается тем, что среднее число свободных радикалов в ПМЧ становится больше единицы и зависит от константы скорости их гибели вследствие роста вязкости среды. При инициировании ЭП водорастворимым инициатором на начальной стадии процесса наблюдается ускорение также за счет роста числа ПМЧ [10], которое накладывается на возможные изменения скорости, обусловленные кинетическими факторами. Преимущественное проявление последних следовало ожидать при инициировании маслорасторимыми инициаторами, при которых число ПМЧ существенно не изменяется по ходу процесса [11].

В данной работе изучали эффект автоускорения на начальной стадии (до 37,5% конверсии) полимеризации MMA, инициированной ПБ в эмульсионном растворе неионогенного эмульгатора – полиоксиэтилированной гексадеканоле (ОС-20) [2, с. 53], при 50°.

MMA очищали общепринятым способом. Технический ПБ был двукратно перекристаллизован из хлороформа. Эмульгатор составлял 3% от водной фазы; соотношение водной и органической фаз 2 : 1. Опыты проводили при следующих начальных концентрациях ПБ в MMA: $[ПБ]_0 = 0,1; 0,14; 0,3; 0,4$ и $0,6$ моль/л. Зависимость степени конверсии γ от времени t определяли методом дилатометрии. Средние диаметры ПМЧ, измеренные методом светорассеяния, находились в пределах 360–380 нм.

Полученные данные по зависимости γ от t были обработаны методом полиномиального регрессионного анализа [12], посредством которого кинетические кривые выражались эмпирическими уравнениями в виде полиномов (дисперсии адекватности находились в пределах $(1,6–2,7) \cdot 10^{-3}$). Это дало возможность определения скорости, а также других параметров, соответствующих любой точке кинетической кривой.