

Используя формулу (1), из наклона прямых в координатах $1/\beta - \eta$ (рисунок) можно оценить константы скорости рекомбинации радикалов при 130° по формуле

$$k_p = \frac{k T \Delta (1/\beta)}{\lambda^3 \Delta \eta},$$

где k — константа Больцмана, λ^3 — объем дифундирующей молекулы, который принимали равным объему молекулы хлорбензола.

Для ОПТБ величины β при 110 , 120 и 130° равны, соответственно, $0,22$, $0,25$ и $0,28$; энергия активации для β равна $3,6$ ккал/моль.

Выводы

Методом ингибиторов изучен распад на радикалы пяти α -оксиалкилтрет.бутилперекисей в вязких растворах полиэтилсилоксана в хлорбензоле при 130° . Показано, что выход радикалов в объем из «клетки» происходит в основном путем диффузии.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
11 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шрейберт, В. П. Прокопьев, А. Ш. Агишев, Высокомолек. соед., **Б11**, 64, 1969.
2. Н. У. Быкадов, Р. А. Рубанова, А. И. Шрейберт, Научные труды Волгоградского политехнического ин-та, 1969.
3. А. И. Кириллов, Ж. органич. химии, **2**, 1048, 1966; Р. В. Кучер, Н. А. Туровский, А. Е. Батог, там же, **5**, 600, 1969.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 28.
5. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, С. С. Подлипная, Высокомолек. соед., **Б11**, 761, 1969.
6. В. Л. Антоновский, Л. Д. Безбородова, М. Э. Ясельман, Ж. физ. химии, **43**, 2286, 1969.
7. П. Е. Мессерле, В. Р. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, **166**, 158, 1966.
8. Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Л. А. Зборщик, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1500.
9. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965; Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2037.
10. С. Г. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эрлинг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 994.

УДК 53:621.3.011.5:541.64:678.674

ВЛИЯНИЕ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА

*И. М. Эрлих, Л. Я. Раппопорт, А. И. Корчагина,
Г. Е. Медведева*

Сорбированная полимером влага оказывает пластифицирующее действие [1, 2], проявляющееся в смещении максимума дипольно-сегментальных потерь в область низких температур. У полимеров, содержащих полярные COO-группы в боковой цепи [3—5], поглощенная влага вызывает появление нового максимума потерь, который при последующем увлажнении смещается в область низких температур.

Мы изучили характер диэлектрической релаксации при увлажнении полимера, содержащего полярные COO-группы в основной цепи. Объектом исследований был выбран полидизтиленгликольадипинат (ПДА) мол. веса 2000 [6], представляющий собой вязкую жидкость. Помимо сорбции влаги изучали влияние на диэлектрическую релаксацию поглощения других низкомолекулярных веществ, содержащих протонодонорные и протонакцепторные группы, — спиртов и карбоновых кислот.

Экспериментальная часть

Образцы ПДА помещали в форму диаметром 30 мм, являющуюся нижним электродом, тщательно высушивали при 80° и вакууме 10⁻² мм до постоянного веса (толщина слоя ПДА 1 мм). Сорбцию низкомолекулярных веществ осуществляли при выдерживании образцов ПДА в парах данного вещества при комнатной температуре до насыщения.

Количество поглощенного вещества определяли взвешиванием образцов ПДА после выдержки. Изучение диэлектрической релаксации проводили в области 400 Гц (для лучшего разрешения релаксационных максимумов) в интервале температур —160—60°.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, а, б, до поглощения веществ ПДА имеет два четко выраженных релаксационных максимума потерь: в высокоэластическом состоянии — максимум дипольно-сегментальных потерь и в застеклованном состоянии ($T_c = -55$) — максимум дипольно-групповых потерь. Положение максимума дипольно-групповых потерь ПДА совпадает по температурной шкале с аналогичным максимумом потерь полиметилакрилата [7]. Как известно, максимум дипольно-групповых потерь ПДА [6] обусловлен колебаниями групп COO в основной цепи полимера в совокупности с прилегающими к ним атомами, а у полиметилакрилата — колебаниями групп COO в боковой цепи полимера [7].

При поглощении ПДА низкомолекулярных веществ наблюдается смещение максимума дипольно-сегментальных потерь (рис. 1) в область низких температур; максимум смещается при поглощении воды примерно на 10—12°, этилена и уксусной кислоты — на 16—18°. Максимум дипольно-групповых потерь при этом претерпевает следующие изменения. До определенной концентрации сорбированных воды и этилена (0,5 и 1,5 вес % соответственно) происходит уменьшение величины максимума дипольно-групповых потерь и его смещение в сторону более высоких температур. При дальнейшем возрастании концентрации воды и этилена в ПДА этот максимум затушевывается за счет появления двух дополнительных областей потерь (рис. 1, б и 2). Замена концевых OH-групп на фенильные позволила сместить максимум дипольно-эластических потерь в сторону более высоких температур и тем самым наблюдать одну из дополнительных областей потерь, которая не видна у чистого ПДА из-за наложения на эту область дипольно-эластических потерь. Как видно из рис. 1 и 2, одна из дополнительных областей сохраняет свое положение на температурной шкале (для воды —70°, для этилена —90°) и увеличивается с ростом поглощения воды. Другая область потеря, обнаруженная при более низкой температуре, появляется не сразу, а после достижения значительных концентраций воды или спирта в ПДА *.

По-видимому, при поглощении ПДА небольших количеств воды или этилена происходит сольватация карбонильных групп ПДА за счет образования водородных связей с гидроксильными группами сорбируемых веществ. Возникновение такого рода ассоциатов приводит к некоторой заторможенности колебательного движения карбонильных групп, участ-

* Область дипольно-групповых потерь при поглощении изопропилового спирта наблюдалась в тех же температурных пределах, что и для этилена (рис. 3), т. е. при —90° и при —160— —150°.

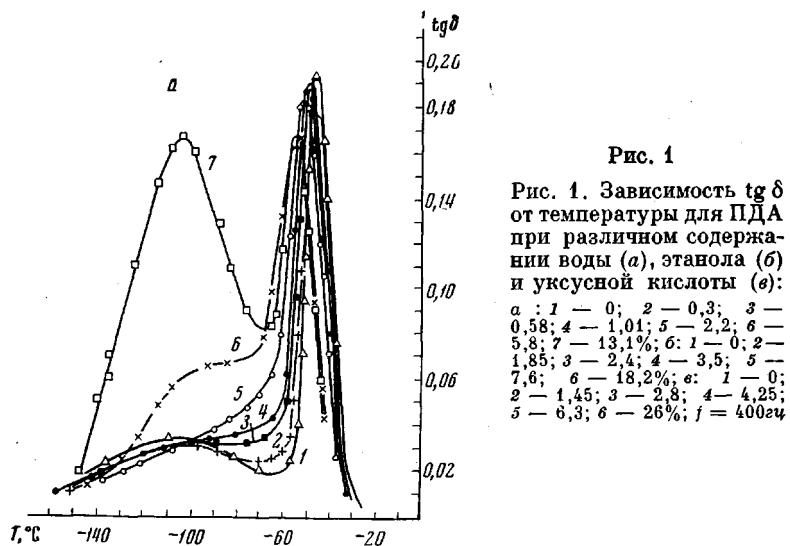
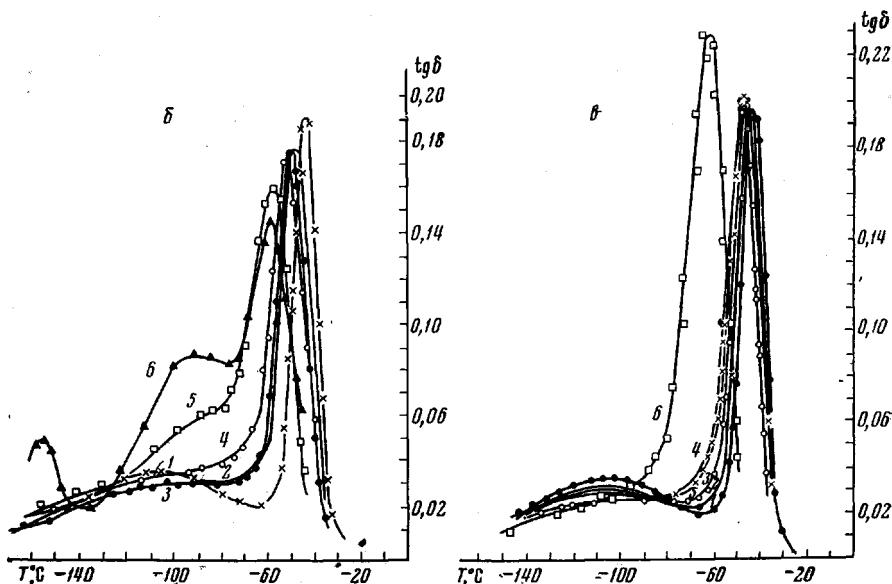


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для ПДА при различном содержании воды (а), этанола (б) и уксусной кислоты (в):
 а : 1 — 0; 2 — 0,3; 3 — 0,58; 4 — 1,04; 5 — 2,2; 6 — 5,8; 7 — 13,1%; б: 1 — 0; 2 — 1,85; 3 — 2,4; 4 — 3,5; 5 — 7,6; 6 — 18,2%; в: 1 — 0; 2 — 1,45; 3 — 2,8; 4 — 4,25; 5 — 6,3; 6 — 26%; $f = 400\text{с}$



вующих в дипольно-групповой релаксации. Наблюдаемое при этом уменьшение величины максимума дипольно-групповых потерь ПДА связано, вероятно, с выключением из участия в дипольно-групповой релаксации части карбонильных групп, связанных через водородные связи с молекулами воды или этанола. Аналогичное явление ранее наблюдалось и для простой эфирной связи [8], ответственной за дипольно-групповые потери у простых полиэфиров.

Вслед за первичной сольватацией по мере дальнейшего поглощения ПДА низкомолекулярных веществ происходит образование вторичного сольватного слоя [3].

Область релаксационных потерь при -70° для воды и -90° для этанола, по-видимому, следует отнести к колебаниям первого сольватного слоя, область потерь при более низких температурах — прописать ассоциатам молекул воды или этанола.

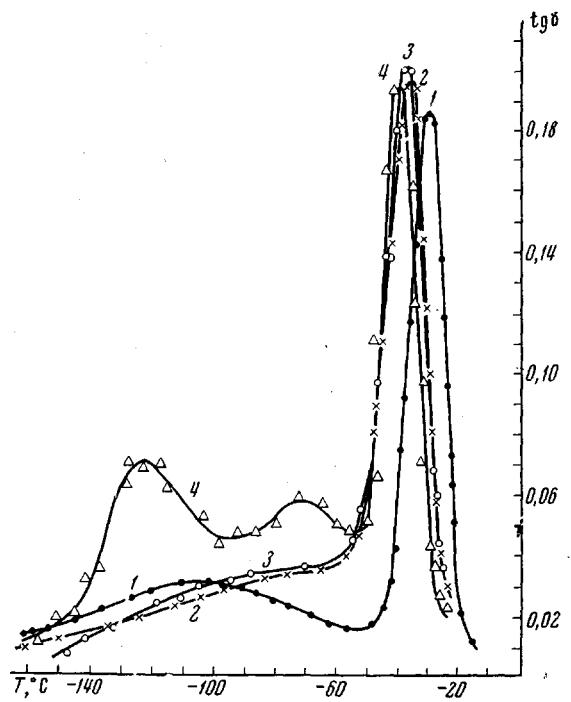


Рис. 2

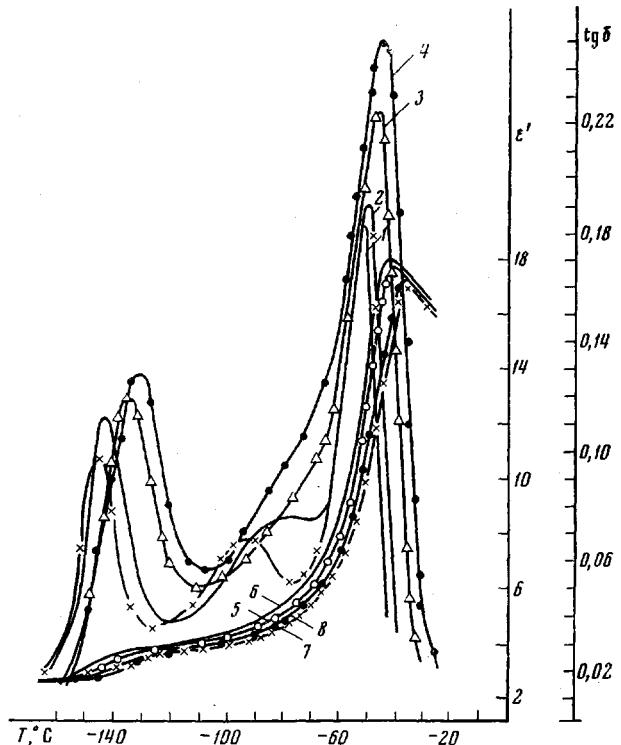


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для ПДА с концевыми фенильными группами при различном содержании воды:
 1 — 0; 2 — 1,85; 3 — 2,38; 4 — 5,43; $f = 400 \text{ г/г}$

Рис. 3. Зависимость $\text{tg } \delta$ (1—4) и ϵ' (5—8) от температуры для ПДА, сорбированного изопропилового спирта:
 1 — 400, 2 — 1000, 3 — 3000, 4 — 10 000 г/г

Что касается поглощения ПДА уксусной кислоты (рис. 1, б), то вплоть до весьма больших ее концентраций (20% и более) происходит лишь убывание величины максимума дипольно-групповых потерь, а смещения его по температурной шкале или появления новых областей не происходит. Это указывает на то, что уксусная кислота ведет себя как неполярный растворитель и не участвует в сольватации ПДА, что связано, вероятно, с ее способностью к гомоциклизации.

Выводы

Низкомолекулярные протонодонорные вещества, поглощенные полидиэтиленгликольадипинатом, образуют сольваты с карбонильными группами сложно-эфирных групп, что приводит к изменению величины и положения максимумов дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь и появлению дополнительных максимумов потерь.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
12 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед. 1, 558, 1959.
2. А. Г. Дау, Trans. Faraday Soc., 59, 485, 1963.
3. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. Н. Борисова, Высокомолек. соед. A10, 1755, 1966.
4. А. J. Curtis, J. Chem. Phys. 34, 1849, 1961.
5. D. J. Shaiber, D. J. Mead, J. Chem. Phys., 37, 81, 1962.
6. И. М. Эрлих, Н. П. Апухтина, Л. Н. Рапопорт, Пласт. массы, 1966, № 5, 47.
7. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 542, 1959.
8. И. М. Эрлих, Л. Я. Рапопорт, А. И. Корчагина, Пласт. массы, 1967, № 2, 28.