

В качестве эталонного образца для апробирования метода МЭХ использовали широкий ПС-стандарт PS-706 (US National Bureau Standards) [6]. ММР этого образца, рассчитанное из хроматограммы с коррекцией на приборное уширение, а также найденные из него значения  $M_w$  и  $M_n$  хорошо согласуются с литературными данными. При этом воспроизводимость определения составляла  $\sim 5\%$ . Характеристики образца PS-706 приведены ниже.

ММ МЭХ	$M_n$	$M_w$
Данные работы [4]	$148 \cdot 10^3$	$273 \cdot 10^3$
	$136,5 \cdot 10^3$	$(278 \pm 5) \cdot 10^3$

Таким образом, показана возможность применения МЭХ для анализа ММР полимеров с точностью, не уступающей традиционным вариантам эксклюзионной хроматографии, но при этом МЭХ позволяет уменьшить расход сорбента и элюента в  $\sim 100$  раз и во столько же раз повысить чувствительность анализа.

Авторы благодарны М. Б. Ганицкому за помощь в создании усовершенствованного шприцевого насоса для МЭХ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кевер Е. Е., Ганкина Э. С., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 234.
2. Ishii D., Asai K., Hibi K., Jonokuchi T., Nagaya M. J. Chromatogr., 1977, v. 144, № 2, p. 157.
3. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2801.
4. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. В кн.: Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 223.
5. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Чубарова Е. В., Жмакина Т. П., Нестеров В. В., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2804.
6. Osterhoudt H. W., Williams J. W. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 3, p. 1050.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.X.1980

УДК 541.64:537.2

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

*Рагимов Н. Г., Абасов С. А., Алигулиев Р. М.,  
Хитеева Д. М., Эльмира Джалал кызы*

В работах [1, 2] сделан вывод о том, что процесс электрического разрушения полимеров происходит по химическим связям. Для подтверждения этого вывода необходимы прямые методы, дающие сведения о разрыве химических связей. Исходя из этого, в данной работе структурные изменения в ПЭ, происходящие при воздействии электрического поля, изучены методами ИК-спектроскопии, вискозиметрии и ДТА.

Пленку ПЭ толщиной  $6 \cdot 10^{-5}$  м предварительно подвергали действию электрического поля напряженностью  $2 \cdot 10^7$  В/м в течение 5, 10, 20, 35 и 60 ч в испытательной ячейке из цилиндрических металлических электродов диаметром 0,05 м, между которыми находилась испытуемая пленка. Чтобы по возможности исключить возникновение частичных разрядов между пленкой ПЭ и электродами, особенно в центральной части, обеспечивался максимально плотный контакт.

Регистрацию ИК-спектров поглощения проводили на спектрофотометре UR-20 в области частот  $7 \cdot 10^4 - 46 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$ . ММ определяли вискозиметрическим методом [3]. Для изучения термоокислительных свойств ПЭ использовали дериватограф МОМ типа ОД-102; навеска ПЭ составляла  $2 \cdot 10^{-4}$  кг, скорость подъема температуры 5 град/мин. В качестве эталона использовали  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Перед испытанием образцы в виде пленок расплавляли в тигле из платины. Для измерения была взята центральная часть образца, подвергнутого действию электрического поля, так как в ней возникновение разрядов мало вероятно.

ИК-спектры исходного и подвергнутого действию электрического поля в течение различного времени ПЭ показаны на рис. 1, причем приведена только та часть спектра, в которой происходят заметные изменения. После 10-часового воздействия электрического поля в ИК-спектре ПЭ появляется новая полоса при частоте  $16,3 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$ , соответствующая колебаниям С=С-груп. Интенсивность полосы возрастает с увеличением времени выдержки

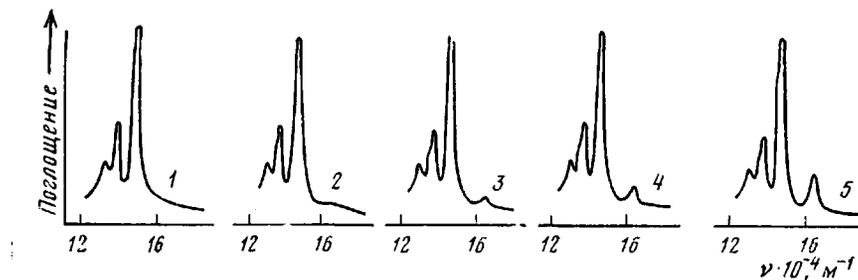


Рис. 1. ИК-спектры поглощения пленок исходного (1) и подвергнутого электрическому старению ПЭ в поле напряженностью  $2 \cdot 10^7 \text{ В/м}$  в течение 10 (2), 20 (3), 35 (4) и 60 ч (5)

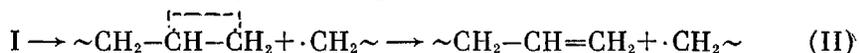
образца в электрическом поле. Это подтверждает деструктивный характер влияния электрического поля, под действием которого происходит разрыв химических связей. Данные рис. 2 наглядно демонстрируют зависимость оптической плотности  $D$  поглощения С=С-груп от времени воздействия электрического поля.

Следует подчеркнуть, что, согласно [4, 5], под действием электрического поля в ПЭ образуются радикалы типа



в которых связь вблизи свободного электрона, указанная пунктиром, имеет пониженную энергию активации разрыва на  $\sim 100 \text{ кДж/моль}$  меньше, чем энергия диссоциации одинарной С-С-связи.

Причиной столь значительного уменьшения энергии активации разрыва связей, является сильное взаимодействие неспаренного электрона в радикале с валентными электронами соседнего  $\beta$ -атома углерода [6]. Понижение энергии активации разрыва С-С-связей за счет повреждения макромолекулы создает условия для разрыва химических связей тепловыми флуктуациями. Таким образом, происходит разрыв одинарной связи в указанном радикале с последующим образованием двойной связи



Этот вывод подтверждается результатами измерения ММ, которая уменьшается с увеличением времени воздействия электрического поля (рис. 2), причем увеличение концентрации С=С-груп коррелирует с уменьшением ММ и свидетельствует, несомненно, о разрыве химических связей.

Сопоставление термограмм исходного и подвергнутого действию электрического поля ПЭ показывает (рис. 3), что после электрического старения  $T_{пл}$  снижается с 378 до 373 К. При этом уменьшается интенсивность экзо-

термического пика, соответствующего процессу окисления с образованием гидроперекисных групп (493 К). Температура начала деструкции состаренного ПЭ понизилась до 590 К по сравнению с 600 К для исходного ПЭ; максимум первого этапа деструкции у состаренного ПЭ сместился до 608 К (против 653 К для исходного ПЭ), а экзотермический пик окисления, сопровождающий этот этап деструкции, уменьшился по интенсивности и сместился с 653 до 615 К.

Для исходного ПЭ потеря веса при 673 К составила 17 вес.%, а для состаренного — 29 вес.%. Очевидно, это можно объяснить увеличением доли

Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы поглощения С=С-групп при  $16,3 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$  (1) и ММ (2) от времени воздействия электрического поля

Рис. 3. Кривые ДТГ (а), ДТА (б) и ТГ (в) для исходного (1) и подвергнутого воздействию электрического поля напряженностью  $2 \cdot 10^7 \text{ В/м}$  в течение 50 ч ПЭ (2)

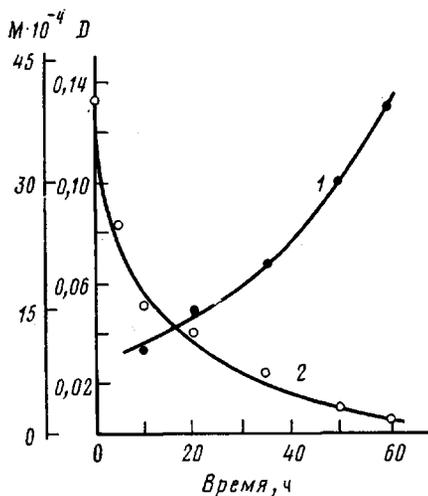


Рис. 2

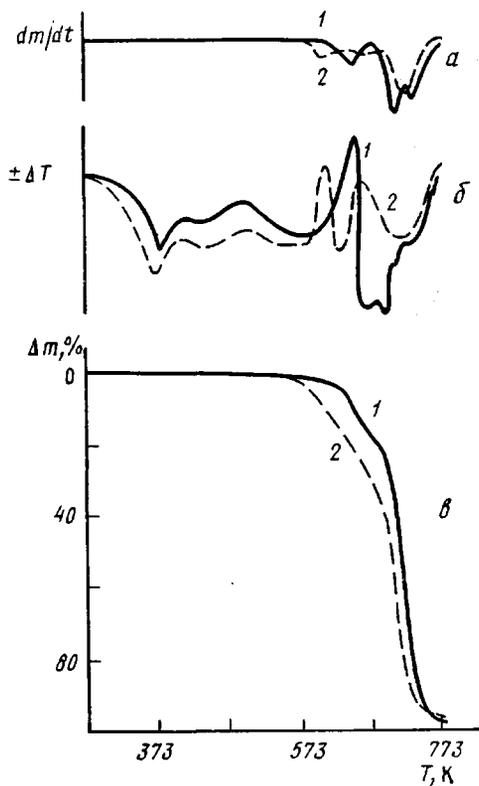


Рис. 3

низкомолекулярной фракции в состаренном ПЭ. С другой стороны, если судить по остатку после выдержки ПЭ под напряжением при 773 К, то у состаренного ПЭ потеря веса возрастает до 5 вес.% по сравнению с 3 вес.% для исходного ПЭ, что свидетельствует об увеличении доли сшитого продукта.

Исходя из сопоставления кривых ДТА и ДТГ, можно отметить, что после воздействия электрического поля деструкция состаренного ПЭ происходит с меньшей энтакпией и меньшей скоростью потери веса, чем у исходного ПЭ. Таким образом, методами ИК-спектроскопии, вискозиметрии и ДТА показано, что при воздействии электрического поля на пленку ПЭ происходит деструкция с разрывом химических связей, которая определяет процесс электрического разрушения ПЭ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Багиров М. А., Абасов С. А., Рагимов Я. Г., Аббасов Т. Ф. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1109.
2. Абасов С. А., Аббасов Т. Ф., Рагимов Я. Г. В кн.: Радиация в физике и химии. Баку: Элм, 1978, вып. 1, с. 27.

3. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 253.
4. Керимов М. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Баку: ИФАН АзССР, 1979. 162 с.
5. Vacquet G., Dib J., Wu C. Y., Wertheimer M. R., Jelou A., Densley J. R., Boggs S. A. IEEE Trans. Electr. Insulat., 1978, v. 13, № 3, p. 157.
6. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 203.

Институт физики АН АзССР

Поступила в редакцию  
20.XI.1980

УДК 541.64:546(77+78)

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ БЕНЗОТИОФЕНА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ВЫСШИМИ ХЛОРИДАМИ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

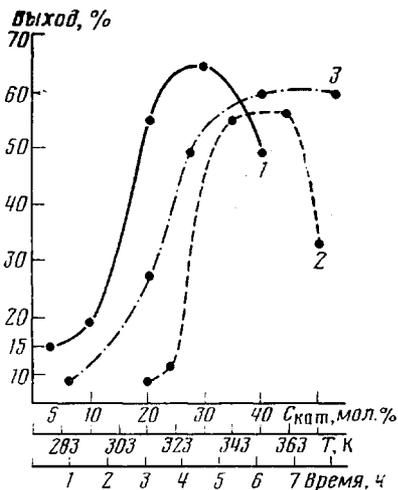
*Ворсникэв М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И.,  
Анненкова В. М., Абзаева К. А.*

В настоящем сообщении представлены результаты поликонденсации бензотиофена в присутствии  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WCl}_6$ . Ранее нами показано [1], что соединения тиофенового ряда под влиянием галогенидов молибдена и вольфрама довольно активно вступают в реакцию поликонденсации с сохранением тиофенового кольца и образованием полимеров с системой сопряженных связей.

Из литературных данных известна [2] крайне слабая активность бензотиофена в реакции полимеризации в присутствии катионных катализаторов, таких, как  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ . Полученные полимеры, как правило, плохо растворимы в органических растворителях и обладают низкой молекулярной массой (приведенная вязкость составляла 0,001–0,004 м<sup>3</sup>/кг), а максимальный выход полибензотиофенов не превышал 30%. Кроме того, в случае применения данных катализаторов процесс протекал в жестких условиях (либо в среде кипящего толуола, либо при 194,84 К).

Для установления оптимального режима поликонденсации бензотиофена в присутствии  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WCl}_6$  изучали влияние количества катализатора, температуры, продолжительности реакции и природы растворителя на процесс поликонденсации (рисунок).

Оптимальными условиями, позволяющими получить продукт поликонденсации с выходом 55–65%, являются: температура 343–363 К, продолжительность 6–8 ч, количество катализатора 20–30 мол.%. Изменение природы растворителя (гептан,  $\text{CCl}_4$ , бензол) не оказывает существенного влияния на выход продукта поликонденсации.



Зависимость выхода продукта реакции от мольной концентрации катализатора (1), температуры реакции (2) и продолжительности процесса (3)