

где r — коэффициент корреляции при обработке данных методом наименьших квадратов.

Полученное соотношение позволяет вычислять значения e виниловых мономеров на основании легко измеряемого экспериментально параметра v_{π} , в спектрах КПЗ этих мономеров с ТЦЭ, а в сочетании с известной корреляцией $\lg Q \sim \lambda_{\pi-\pi}$ дает возможность определять значения обоих параметров e и Q единым физическим методом УФ-спектроскопии.

Мономеры сушили соответствующим осушителем (CaH_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , KOH) и дополнительно очищали ректификацией над осушителем. Контроль чистоты мономеров осуществляли хроматографически («Цвет-100»); во всех случаях содержание основного вещества составляло не менее 99,9 вес. %. Электронные спектры поглощения комплексов мономеров с ТЦЭ снимали на спектрофотометре «Perkin - Elmer - 402» в области 350–750 нм. Для получения спектров смешивали раствор изучаемого соединения в CH_2Cl_2 ($\sim 0,1$ – $0,5$ моль/л) и раствор ТЦЭ в CH_2Cl_2 ($\sim 0,05$ моль/л) в объемном отношении $\sim 3 : 1$. Толщина поглощающего слоя составляла 1 см.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alfrey T. Jr., Price C. C. J. Polymer Sci., 1947, v. 2, p. 101.
2. Lüssi H. Makromolek. Chem., 1967, B, 103, S. 47.
3. Ito T., Otsu T., Imoto M. J. Polymer Sci. B, 1966, v. 4, N 2, p. 81.
4. Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1968.
5. Weidner U., Schweig A. J. Organometal. Chem., 1971, v. 39, N 2, p. 261.
6. Mulliken R. S., Person W. B. Molecular Complexes. N. Y.: Wiley, 1969.
7. Сеников П. Г., Егорочкин А. Н. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 561.
8. Ledwith A., Woods H. J. J. Chem. Soc. B., 1970, № 2, p. 310.
9. Ponec R., Čhvalovský, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1973, v. 38, N 12, p. 3845.
10. Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А., Лопатин М. А., Скобелева С. Е., Миронов В. Ф., Шелудяков В. А., Жунь В. И. Докл. АН ССР, 1980, т. 250, с. 111.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
22.VII.1983

УДК 541.64:537.212

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Кабулов У. А., Кулгизов М. М., Курбанов М. А.,
Абасов С. А., Мамедов Ш. В., Бедирханова С. Ш.

Ранее было показано, что сильное электрическое поле заметно снижает механическую долговечность полимерных диэлектриков [1, 2]. При этом предполагалось, что уменьшение механической долговечности в сильном электрическом поле связано с возмущением молекулярных цепей полимера или с их разрывом ударами заряженных частиц, ускоренных электрическим полем.

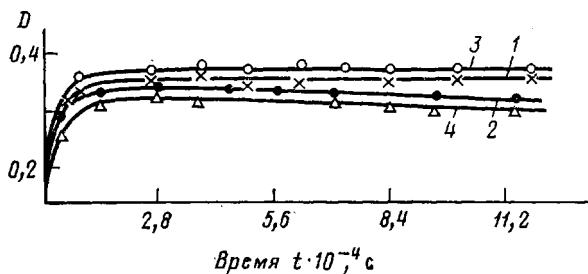
Для выяснения механизма разрушения полимерных диэлектриков под действием поля были исследованы изменения ИК-спектра ПЭ низкой плотности (ПЭНП) при воздействии сильного электрического поля. Действительно, если электрическое поле может привести к возмущению молекулярных цепей или к их разрыву, то в ИК-спектре ПЭНП после воздействия электрического поля должны изменяться интенсивности полос поглощения химических связей и появляться новые полосы, показывающие химические изменения в структуре при свободнорадикальном окислении в образце.

ИК-спектры пленок ПЭНП толщиной 60 мкм снимали при воздействии электрического поля или разряда и в условиях одновременного действия поля и механической нагрузки на приборе УР-20. Электрическое поле и пучок от источника

ИК-излучения было направлено перпендикулярно к поверхности пленки, которая помещалась в диэлектрическую приставку с целью изолирования кюветного отделения прибора от высокого напряжения. Электроды диаметром 30 мм имели отверстия диаметром ≤ 2 мм на всей поверхности для пропускания ИК-излучения. Вектор механического растягивающего напряжения был направлен перпендикулярно вектору электрического поля.

Величину электрического напряжения изменяли до 5 кВ, а значение механического напряжения составляло 40 МПа.

На рисунке показано изменение оптических плотностей D полосы 1720 см^{-1} , соответствующей колебаниям карбонильной группы, и 1640 см^{-1} , относящейся к колебаниям связи $C=C$ в зависимости от продолжительности действия электрического поля с напряженностью $E=5 \cdot 10^6$ и $8 \cdot 10^6 \text{ В/м}$.



Зависимость оптической плотности полос 1720 ($1, 3$) и 1640 см^{-1} ($2, 4$) от продолжительности воздействия электрического поля на образец ПЭНП. $E=5 \cdot 10^6$ ($1, 2$) и $8 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ ($3, 4$)

$8 \cdot 10^6 \text{ В/м}$. Видно, что вначале воздействия электрического поля значения D заметно растут, что свидетельствует о развитии окислительных процессов в образце.

Аналогичные исследования были проведены при одновременном воздействии электрического поля и механической нагрузки, а также механической нагрузки электрических разрядов. Полученные результаты показали, что при этом в ПЭНП также появляются группы $C=O$ и $C=C$, причем интенсивность соответствующих полос в спектрах выше, чем при воздействии на образец электрического поля или электрических разрядов в отдельности..

ЛИТЕРАТУРА

1. Абасов С. А., Курбанов М. А., Велиев Т. М., Кабулов У. А., Бедирханова С. Ш. Электричество, 1980, № 12, с. 62.
2. Абасов С. А., Курбанов М. А., Велиев Т. М., Кабулов У. А. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 5, с. 1428.

Институт физики АН АзербССР

Поступила в редакцию
24.VII.1983

УДК 541(64+127):547.551

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА, ИНГИБИРОВАННОЙ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т.

Разрыв С—С-связей при окислении *цис*-1,4-полиизопрена (ПИ) происходит по бимолекулярной реакции пероксидных радикалов с образованием нестойких алкооксирадикалов, содержащих пероксидные мостики [1]. В предыдущей работе [2] была изучена окислительная деструкция ПИ в присутствии фенолов. Установлено, что введение фенолов практи-