

Следовательно, при замене ДАК на ПЛ, молекулярные объемы алкильных радикалов которых (рассчитано с использованием инкрементов соответствующих групп [16]) равны $78 \cdot 10^{-30}$ и $188 \cdot 10^{-30}$ м³ соответственно, скорость окисления ПЦГД должна возрастать. Это подтверждается экспериментом (рис. 2).

Независимость скорости окисления ПЦГД от концентрации инициатора можно, по-видимому, объяснить сложным характером взаимосвязи между ростом скорости инициирования, с одной стороны, и пропорциональной зависимостью эффективной константы скорости гибели макрорадикалов от скорости образования низкомолекулярных радикалов, с другой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 887.
2. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко В. Л. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 3. С. 361.
3. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 145.
4. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 265.
5. Бутягин Г. П., Бутягин П. Ю., Шляпинтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 165.
6. Шибягина Л. С., Рапонорт Н. Я., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1230.
7. Радиг В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 777.
8. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 35.
9. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 1. С. 66.
10. Челинцев В. В., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1035.
11. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 10. С. 935.
12. Золотова Н. В., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 946.
13. Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 577.
14. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1160.
15. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М. 1982. 360 с.
16. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
29.I.1987

УДК 541.64:539.2

О КОМПЕНСАЦИОННОМ ЗАКОНЕ В РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Бартенев Г. М.

На частотных (при $T=\text{const}$) или температурных (при $v=\text{const}$) спектрах механических или диэлектрических потерь полимеров наблюдаются отдельные максимумы, соответствующие дискретным частотам v_i или температурам T_i релаксационных переходов, где $i=1, 2 \dots n$ (n — количество максимумов на спектре). Частоты релаксационных переходов v_i , соответствующие положениям максимумов, зависят от температуры по уравнению

$$v_i = A_i \exp(-U_i/kT), \quad (1)$$

где U_i – энергия активации данного процесса релаксации, A_i – предэкспоненциальный коэффициент (частота активации), который для простых некооперативных процессов релаксации пропорционален частоте колебаний частицы около положения равновесия, а для кооперативных имеет более сложный вид, связанный с влиянием энтропии активации.

Если для полимера известен непрерывный спектр времен релаксации, на спектре наблюдаются отдельные максимумы, соответствующие дискретным временам релаксации τ_i , которые подчиняются уравнению Больцмана – Аррениуса

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/kT) \quad (2)$$

По Френкелю [1], в уравнении (2) τ_i – время ожидания перехода частицы через потенциальный барьер, а B_i – время одной попытки перехода через барьер, равное периоду колебаний частицы около положения равновесия θ_i (для некооперативных процессов).

Между предэкспоненциальными коэффициентами B_i и A_i существует определенная связь, следующая из условия наблюдения i -го максимума механических (или диэлектрических) потерь

$$2\pi v \tau_i = c_i, \quad (3)$$

где c_i – безразмерный коэффициент, принимаемый обычно (по Дебаю) равным единице. При $T \rightarrow \infty$, $v=v_i=A_i$ и $\tau_i=B_i$, поэтому из соотношения (3) получим

$$A_i = c_i / 2\pi B_i \quad (4)$$

Поскольку $B_i=\theta_i=1/v_i^0$, где v_i^0 – частота колебаний частицы около положения равновесия, $A_i=(c_i/2\pi)v_i^0$. Отсюда следует, что частота активации A_i в уравнении (1) не является просто частотой колебаний v_i^0 , а зависит от коэффициента c_i , значения которого могут быть различными для разных релаксационных переходов. Для кооперативных процессов тем более A_i нельзя отождествлять с частотой v_i^0 , для которых энергия активации зависит от температуры и давления.

Спектры внутреннего трения предпочтительно получают в виде зависимости механических потерь от температуры при различных $v=const$ и находят затем температуры переходов T_i при различных частотах. Исключая из уравнений (2) и (3) время релаксации, можно получить зависимость T_i от частоты v_i

$$T_i = U_i / 2,3k \lg \frac{c_i}{2\pi v B_i} \quad (5)$$

Если известны константы B_i и U_i в уравнении (2), можно рассчитать как частоту v_i соответствующего максимума потерь, так и температуры релаксационных переходов T_i по формуле (5).

В работе [2] сформулирован так называемый компенсационный закон, смысл которого заключается в том, что чем меньше энергия активации U_i релаксационного процесса, тем больше коэффициент B_i или же меньше коэффициент A_i . Считается, что $\lg B_i$ (или $\lg A_i$) линейно связаны с энергией активации U_i [3–5]. Однако такое утверждение в общем виде вызывает серьезные сомнения, которые будут обоснованы ниже.

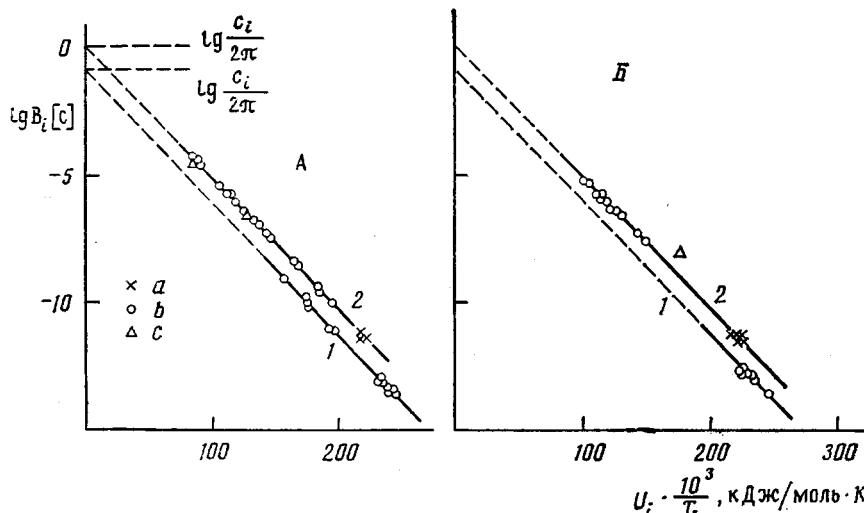
Рассмотрим, например, спектр внутреннего трения полимера в широком температурном интервале (при частоте $v=const$), где наблюдаются релаксационные переходы при температурах $T_1, T_2 \dots T_n$ и характеризуются релаксационными константами $U_1, U_2 \dots U_n$ и $B_1, B_2 \dots B_n$. Из уравнения (5) получим

$$\lg B_i = \lg \frac{c_i}{2\pi v} - \frac{U_i}{2,3kT_i} \quad (6)$$

Так, при $v=\text{const}$ линейная зависимость между $\lg B_i$ и U_i возможна при условии, что $T_i=\text{const}$, а c_i имеет одно и то же значение для всех релаксационных переходов. Второе условие рассмотрим позже, а сейчас отметим, что условие $T_i=\text{const}$ противоречит очевидному факту: для различных релаксационных переходов T_i различны и только при некоторых условиях опыта температуры двух релаксационных переходов могут совпадать или быть близкими. Например, частотные зависимости для двух релаксационных переходов 1 и 2 в соответствии с уравнением

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \frac{c_i}{2\pi B_i} - \frac{2,3k}{U_i} \lg v \quad (7)$$

пересекутся в некоторой точке при частоте v_k вследствие различия в значениях B_1 и B_2 , U_1 и U_2 . В области низких частот ($v < v_k$), $T_1 > T_2$, а в области высоких частот ($v > v_k$), $T_1 < T_2$, т. е. с увеличением частоты последовательность релаксационных переходов может измениться [6, 7]. Некото-



Зависимость между B_i и отношением U_i/T_i при частоте $v=1$ Гц для различных релаксационных процессов в слабосшитых СКБ, СКН-26 и СКН-50 (А), а также в ПЭНП, ПЭВП, ПП и СКЭП-30 (Б). А: 1 – β , $\mu_{\text{ПВ}}$, π_N , π_S , δ_S и δ_C -процессы; 2 – α , λ и δ_1 -процессы для α - (а), λ - (б) и δ_1 -переходов (с); Б: 1 – β , β_1 , β_2 и δ_C -переходы; 2 – α , λ и δ_1 -процессы для α -, α_1 -, α_2 - (а), λ - (б) и δ_1 -переходов (с)

рые релаксационные переходы в области больших частот «уходят» в область высоких температур, за температурную область существования полимера.

Таким образом, из уравнения (6) следует, что в общем случае закон компенсации в предложенной ранее форме неприменим, и линейная зависимость должна наблюдаться в координатах $\lg B_i$ и U_i/T_i , что следует, например, из рисунка, где приведены данные для эластомеров: полибутиадиена (СКБ) и бутадиен-нитрильных сополимеров СКН-26 и СКН-50 [8–10] при $v=1$ Гц, а также для ПЭНП, ПЭВП [11], ПП [12] и СКЭП [13].

Как видно, релаксационные переходы в эластомерах разбиваются на две группы, одна из которых (β , $\mu_{\text{ПВ}}$, π_N , π_S , δ_S и δ_C -переходы) соответствует прямой 1 со значением $c_i=1$, а другая (α , λ , δ_1 -переходы) прямой 2 с значением $c_i=10$. Здесь β и α – хорошо известные релаксационные процессы в аморфной среде, связанные с мелкомасштабными движениями и сегментальной подвижностью в линейных и слабосшитых полимерах; $\mu_{\text{ПВ}}$ и π_N -процессы распада физических узлов, образованных

взаимодействием боковых групп $\text{CH}-\text{CH}_2$ в ПБ и полярных групп CN в СКН; группа λ -переходов связана с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки [5], ответственных за медленную стадию физических процессов релаксации: π_s , δ_s и δ_t — процессы релаксации, характерные для эластомеров, спитых серой, и δ_c -процесс релаксации объясняется распадом связей C—C в полимерах при высоких температурах.

Первая группа соответствует мелкомасштабным (некооперативным) релаксационным процессам, а вторая — крупномасштабным (кооперативным). Вторая группа по сравнению с первой характеризуется большими значениями коэффициентов B_i , что объясняется вкладом энтропии активности в случае кооперативных процессов. Аналогичные данные характерны для аморфно-кристаллических полимеров. Для ПЭ и ПП к мелкомасштабным релаксационным процессам относятся β , β_1 и β_2 , а к крупномасштабным α , α_1 и α_2 , а также λ -процессы релаксации.

Таким образом, если говорить о законе компенсации, то он применим в виде уравнения (6) при двух значениях константы c , соответственно для двух групп релаксационных процессов в полимерах, одна из которых включает все мелкомасштабные (некооперативные) процессы релаксации, а другая — все крупномасштабные (кооперативные).

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. М.-Л., 1975.
2. Higasi K. Dielectric Relaxation and Molecular Structure. Ser. Res. Inst. Appl. Electricity. 1961. P. 10.
3. Van Krevelen D. V., Hoflyzer P. J. Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure. Amsterdam, 1976.
4. Crine J.-P. // J. Macromol. Sci. B. 1984. V. 23. № 2. P. 201.
5. Crine J.-P. // Proc. 2nd Intern. Conf. Conduct. and Breakdown Solid Dielectr. N. Y., 1986. P. 341.
6. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979.
7. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973.
8. Бартенев Г. М., Тулинова В. В., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1910.
9. Бартенев Г. М., Тулинова В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1055.
10. Бартенев Г. М., Баглюк С. В., Тулинова В. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30.
11. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842.
12. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
13. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Богуров К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2355.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
30.I.1987

УДК 541.64:539.3

О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РЕЗИНЫ В ЕЕ АДГЕЗИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОЛОКНОМ

Овруцкая Н. А., Рахман М. З.

Предварительным условием адгезионного взаимодействия между резиной и волокном является получение резиновой смеси, обеспечивающей смачивание волокна. В связи с тем что субстрат (нить) имеет сильно развитую поверхность, для обеспечения высокой прочности композита большое значение имеет способность резиновой смеси к растеканию [1, с. 168; 2]. Дисперсионное межмолекулярное взаимодействие достигается уменьшением свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз, при