

кости в несколько раз. Это свидетельствует о разрыве цепей и о том, что атомы кадмия находятся в основной цепи (таблица).

Действие кислоты на исходный полимер, полученный непосредственно после полимеризации, не приводит к понижению приведенной вязкости реакционного раствора, что подтверждает преимущественное расположение атомов кадмия на концах полимерной цепи, а также отсутствие ассоциации макромолекул в процессе полимеризации.

Явление межмолекулярного взаимодействия макромолекул наблюдается также в случае полимеризации пропиленсульфида под влиянием аллилмеркаптида кадмия (таблица).

Таким образом, процесс полимеризации пропиленсульфида под влиянием соединений кадмия осложняется двумя реакциями: межцепного обмена между макромолекулами различной активности и каталитической деструкции полимера. Если в реакционной смеси присутствует этиленсульфид, преобладает реакция разрыва напряженного мономерного трехчленного цикла с формированием макромолекул. После исчерпания мономера одновременно протекают реакции деструкции и обмена, в результате чего отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n полимера практически не изменяется и составляет величину, близкую к двум.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколоян Н. С. // Химическая кинетика и цепные реакции. М.; Л. 1966. С. 431.
2. Amerik Y. B., Shirokova L. A., Toltschinsky I. M., Krentsel B. A. // Makromolek. Chem. 1984. В. 185. № 5. С. 899.
3. Браз Г. И. // Журн. общей химии. 1961. Т. 21. С. 688.
4. Searles S., Hays H. R., Lutz E. F. // J. Organ. Chem. 1962. V. 27. P. 2832.
5. Morgan D. R., Wragg R. T. // Makromolek. Chem. 1969. В. 125. № 2. С. 220.
6. Тагер А. А. // Физико-химия полимеров. М., 1963. 544 с.
7. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколоян Н. С. // Межцепной обмен в полимерах. М., 1975. 237 с.
8. Morton M., Kammereck R. F., Fetters L. J. // Brit. Polymer J. 1971. V. 3. № 3. P. 120.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
26.03.90

УДК 541.64:537.226

© 1990 г. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская,
В. П. Шибаев

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Исследовали релаксацию дипольной поляризации в растворах гребнеобразного полиоктадецилакриламида, для которого по данным ИК-спектров характерно образование внутримолекулярной структуры, обусловленной водородными связями. Для этого полимера с одной диэлектрически активной группой наблюдается несколько релаксационных процессов. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о взаимосвязи механизма подвижности со структурной организацией в растворах полиоктадецилакриламида.

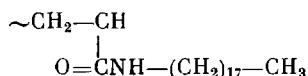
Исследование молекулярной подвижности в растворах гибкоцепных полимеров показало, что основными формами диэлектрического релаксационного поведения являются локальные процессы, связанные с движением отдельных полярных фрагментов полимерных цепей. Эти процессы характеризуются сравнительно малыми временами релаксации и энергией

активации ($\tau \sim 10$ нс при 25° , $U \sim 29-42$ кДж/моль), и число релаксационных процессов определяется количеством полярных группировок, движение которых может быть в какой-то степени автономным [1].

Однако при исследовании релаксации дипольной поляризации в растворах гребнеобразных полимеров с мезогенными фрагментами в боковых цепях было установлено, что при наличии в структуре бокового радикала двух диэлектрически активных групп наряду с двумя процессами локального типа наблюдается третий процесс с большими значениями τ и U ($\tau \sim 10^3$ нс при 20° , $U \sim 84$ кДж/моль) [2, 3]. В связи с этим было высказано предположение о том, что этот процесс может быть связан с наличием отдельных элементов структурного порядка, возникающего из-за сильного взаимодействия мезогенных групп. В этом случае процесс с большими значениями τ и U , свидетельствующими о достаточно высокой степени кооперативности, может отражать коррелированное движение полярной группы в упорядоченных участках. Для подтверждения предположения о том, что наличие внутримолекулярной упорядоченности может приводить к появлению дипольного релаксационного процесса кооперативного типа, необходимо провести исследование молекулярной подвижности в модельной системе, в которой элементы структурного порядка регистрируются прямыми методами.

С этой точки зрения наиболее удобным объектом исследования является полимер, для которого в растворе характерно образование внутримолекулярной структуры за счет водородных связей, обнаруживаемых ИК-спектроскопическим методом.

В данной работе проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах полиоктадецилакриламида (ПАА-18)



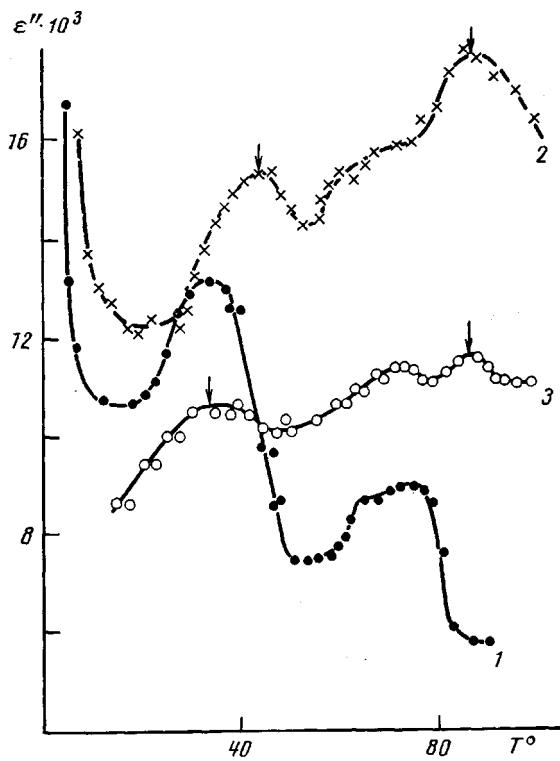
Синтез полимера описан в работе [4].

В боковой цепи ПАА-18 имеется одна диэлектрически активная полярная амидная группа, и релаксационное поведение в растворе этого полимера должно отражать подвижность этой группы. В то же время по данным ИК-спектроскопии [5] в растворах ПАА-18 образуются внутримолекулярные ассоциаты за счет образования водородных связей, т. е. для этого полимера возникает определенная упорядоченность на молекулярном уровне. Это должно найти свое отражение в подвижности полярной амидной группы. Наличие внутримолекулярной структуры, обусловленной водородными связями, в принципе должно изменить закономерности молекулярного движения в ПАА-18 по сравнению с неструктурированными полимерами типа ПММА. В ПММА проявляется подвижность только локального типа, и диэлектрическое релаксационное поведение в растворе характеризуется наличием лишь одной области поглощения.

Исследование релаксации дипольной поляризации в растворах ПАА-18, проведенное нами в работе [4], охватывало сравнительно узкий температурно-частотный интервал и поэтому не могло дать полной картины молекулярного движения в этом полимере.

Исследование релаксации дипольной поляризации в растворах ПАА-18 в толуоле проводили в диапазоне частот 10^5-10^8 Гц и в интервале температур $0-100^\circ$. Измерение диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' было выполнено при частотах 10^5-10^6 Гц на куметре типа Е 4-7 в ячейке, описанной ранее [6], а в диапазоне частот 10^7-10^8 — на установке, описанной в работе [7]. Концентрацию растворов изменяли от 2 до 5 %.

На рисунке проведены зависимости ϵ'' от температуры растворов ПАА-18 в толуоле. Для раствора с концентрацией $w_2=4,6\%$ представлены



Зависимость ϵ'' от температуры в растворах ПАА-18 в толуоле. $w_2=4,6$ (1, 2) и $2,1\%$ (3); $f=4$ (1) и 19 МГц (2, 3)

данные на двух частотах 4 и 19 МГц, которые показывают, что в исследуемом температурном интервале диэлектрическое поведение этой системы достаточно сложно. Из рисунка видно, что в исследуемой области температур для растворов ПАА-18 в толуоле наблюдается несколько пиков, соответствующих $\epsilon''_{\text{макс}}$. Температурное положение $\epsilon''_{\text{макс}}$ в интервале $30-40$ и $60-80^\circ$ зависит от частоты, что свидетельствует о релаксационной природе наблюдавшихся процессов. Следует отметить, что максимум ϵ'' в области $30-40^\circ$ на частотах 4 и 19 МГц выражен достаточно четко. Более сложной является область диэлектрического поглощения при $60-80^\circ$, представляющая, по-видимому, суперпозицию двух диэлектрических процессов. Увеличение значений ϵ'' в области $0-10^\circ$, согласно ранее проведенным исследованиям [8], связано с процессом гелеобразования.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что в ПАА-18 при наличии одной диэлектрически активной группы наблюдается несколько процессов релаксации дипольной поляризации.

Для анализа механизма наблюдаемых релаксационных процессов были исследованы растворы с меньшей концентрацией полимера в растворе при $w_2=0$, $2,1$ и 3% . На рисунке (кривая 3) представлена температурная зависимость ϵ'' для раствора ПАА-18 с $w_2=2,1\%$ на частоте 19 МГц. Из этих данных видно, что при уменьшении концентрации полимера в растворе диэлектрический процесс в области высоких температур $60-80^\circ$ хорошо разрешается на два пика. Кроме того, из сопоставления зависимостей ϵ'' (1) для растворов двух концентраций $w_2=4,6$ и $2,1\%$ для одной и той же частоты 19 МГц (кривые 2 и 3) видно, что положение $\epsilon''_{\text{макс}}$ в области высоких температур не меняется при увеличении концентрации, т. е. время релаксации этого процесса не зависит от концентрации полимера в растворе.

воре. В то же время положение другого релаксационного процесса (в области 30–40°) определяется концентрацией полимера в растворе. Увеличение концентрации сдвигает ϵ_{\max} в область более высоких температур, что свидетельствует о возрастании времени релаксации.

Следует отметить, что температурный интервал исследования растворов ПАА-18 в толуоле ограничен, с одной стороны, температурой гелеобразования (~10°), а с другой – температурой кипения растворителя, и разрешение релаксационных процессов в этом интервале температур не на всех частотах является достаточно хорошим. Поэтому можно лишь примерно оценить такие параметры релаксационных процессов, как энергия активации U и время релаксации τ . Анализ зависимостей $\lg \tau - 1/T$,

где $\tau = \frac{1}{2\pi f_{\max}}$ (f_{\max} – частота, при которой наблюдается ϵ_{\max}), показал,

что энергия активации низкотемпературного и высокотемпературного процессов составляют ~61 и 100 кДж/моль соответственно. Времена релаксации при 25° равны ~60 и ~4000 нс.

Совокупность приведенных экспериментальных данных по релаксации дипольной поляризации и информация о молекулярной структуре в растворах ПАА-18, полученная на основе изучения их ИК-спектров [5], позволяют сделать заключение о взаимосвязи механизма подвижности со структурной организацией макромолекул в растворах ПАА-18.

Исследование ИК-спектров ПАА-18 в растворе [5] установило наличие устойчивых внутримолекулярных водородных связей, количество которых не меняется при растворении полимера. Исходя из этого, можно предположить, что процесс релаксации дипольной поляризации в области высоких температур (60–80°), где времена релаксации не зависят от концентрации, также связан с подвижностью тех полярных амидных групп, которые включены в ассоциаты, образованные за счет внутримолекулярной водородной связи. Большие значения времен релаксации и энергии активации этого процесса определяются резкой ограниченностью подвижности этих групп из-за включения их в упорядоченную водородными связями внутримолекулярную структуру. Следует отметить, что в полярной амидной группе CONH имеются два фрагмента CO и NH, которые могут участвовать в образовании H-связи. Поэтому степень ограничения подвижности полярной группы CONH зависит от того, участвуют ли в образовании водородной связи оба фрагмента (CO и NH) этой группы или один из них (CO или NH). Этим обстоятельством, по-видимому, можно объяснить расщепление высокотемпературного процесса в области 60–80° на два пика. Процесс с меньшими τ в области высоких температур в этом случае можно было бы отнести к подвижности тех амидных групп,

которые участвуют в образовании одного узла H-связи $\text{NH}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{=}}}=\text{O}...$
Менее подвижны будут амидные группы, в которых как CO, так и NH включены в H-связь $\text{...}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{=}}}=\text{O} \cdots \text{N}-\text{H}$.

Как уже отмечалось выше, времена релаксации процесса дипольной поляризации в области более низких температур (30–40°) зависят от концентрации полимера в растворе. Это позволяет считать, что данный процесс связан с подвижностью амидных групп, не включенных во внутримолекулярную водородную связь. Увеличение концентрации полимера в растворе приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и возрастанию времен релаксации. Это явление характерно для релаксационного диэлектрического процесса локального типа в растворах полимеров [9].

Таким образом, представленные данные по исследованию релаксации дипольной поляризации в растворах ПАА-18, полимера с одной диэлект-

рически активной группой, свидетельствуют о том, что наличие внутримолекулярной структуры может приводить к появлению дополнительных релаксационных процессов. Помимо релаксационного процесса, связанного с локальным движением, которое характерно для полярной группы, не включенной во внутримолекулярную структуру, имеет место процесс с большими временами релаксации, который отражает движение полярной группы с более ограниченной подвижностью. Меньшая подвижность полярной группы обусловлена тем, что она участвует в формировании внутримолекулярной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 463.
2. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 673.
3. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
4. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Моисеенко В. М., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 4. С. 229.
5. Кузнецов Н. А., Моисеенко В. М., Роганова З. А., Смолянский А. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 399.
6. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Миловская Е. Б., Замойская Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 783.
7. Лобанов А. М., Платонов М. П. // Завод. лаб. 1966. Т. 32. № 4. С. 488.
8. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 286.
9. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 428.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
02.04.90

УДК 541.64:547.22

© 1990 г. В. В. Богданова, Н. Н. Цыбулько, А. И. Лесникович

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИНЕРГИЧЕСКИХ СМЕСЯХ Sb_2O_3 — ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ В ПЕНОПОЛИУРЕТАНАХ

Методами рентгенофазового и количественного химического анализа проведено исследование твердых продуктов взаимодействия сурьма-галогенсодержащих антиприренов в пенополиуретанах. Найдено, что в зависимости от природы галогенсодержащей добавки образование летучих галогенидов сурьмы начинается при разных температурах, в результате чего в газовую фазу поступает различное количество ингибитора горения, что является одной из причин более высокой эффективности синергической смеси Sb_2O_3 — гексабромбензол по сравнению со смесью Sb_2O_3 — хлорированный парафин. Характер процессов взаимодействия компонентов Sb -галогенсодержащих смесей в карбо- и гетероцепных полимерах один и тот же, что позволяет использовать рекомендации по увеличению эффективности огнегасящих смесей в полиолефинах для пенополиуретанов.

Огнегасящие синергические смеси оксид сурьмы — галогенсодержащее органическое соединение применяют для придания огнестойкости полиолефинам, а в последнее время и ПУ. В литературе достаточно подробно рассмотрен вопрос о характере взаимодействия этих смесей в предпальменной зоне конденсированной фазы при термическом разложении ПЭ- и