

6. Brahowici F. T., Braun G. R., Pierre L. E. // Polymer Engng Sci. 1982. V. 22. № 17. P. 1123.
7. Kawakami Yuhsuke, Yamashita Yuya // Ring-Open Polymer Kinetic. Mech. and Synth. 187th Meet. Amer. Chem. Soc. Washington, 1985. P. 249.
8. Hoover J. M., Smith S. D., DeSimone J. M., Ward T. C., McGrath J. E. // Polymer Preprints. 1988. V. 29. № 1. P. 166.
9. Tanaka Haruyori, Tarumi Yasuro, Fujino Fujisug. Pat. 6273250 Japan // Chem. Abstrs. 1987. V. 107. 187446t.
10. Granger Diana D., Miller Leroy J., Margaret M. // J. Vac. Sci. and Technol. 1988. B. 6. № 1. S. 370. // РЖХим. 1988. 16H268.
11. Hartney M. A., Nombembre A. E. // Proc. Soc. Photo Opt. Inst. Engng. 1985. V. 539. P. 90 // РЖХим. 1987. 12H316.
12. Jurek M. J., Novembre A. E., Heyward J. P., Gooden R., Reichmanis E. // Polymer Preprints. 1988. V. 29. № 1. P. 546.
13. Suzuki Toshio, Okana Tadashi // Polymer. 1988. V. 29. № 11. P. 2095 // РЖХим. 1989. 10C488.
14. Vazapraph P. J., Wright A. P. // Polymer Preprints. 1989. V. 29. № 1. P. 534.
15. Ha-chul Kim, Joo H. Song, Varth A. J. // Polymer Preprints. 1987. V. 28. № 2. P. 242.
16. Europ. pat. 168713. 1986. // Chem. Abstrs. 1986. V. 104. 170286f.
17. Пат. 63137934 Япония // РЖХим. 1990. 8У157.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН ССР,
Москва

Поступила в редакцию
24.05.91

УДК 541.64 : 537.226

© 1992 г. С. З. Бубман, А. И. Драчев, И. В. Разумовская

О МЕХАНИЗМЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ПРИМЕСИ

Обнаружено влияние малых добавок примесей на процессы диэлектрической релаксации в ПММА в области 200–350 К, традиционно считавшейся областью дипольно-групповой поляризации макромолекул. Предложенный механизм появления релаксационной поляризации связывается с образованием в полимере, содержащем молекулы акцептирующей примеси, комплексов с переносом заряда.

Особенности молекулярного движения в полимерах, содержащих различные добавки, изучаются сравнительно давно [1, 2], однако имеющиеся экспериментальные результаты трактуются весьма неоднозначно. Поэтому предпочтение тому или иному механизму влияния примесных добавок на молекулярную подвижность в полимере может быть отдано при проведении дополнительного эксперимента.

Нами было обнаружено влияние малых добавок примеси на процессы диэлектрической релаксационной поляризации в ПММА в области 200–350 К, традиционно считавшейся областью релаксации дипольно-групповой поляризации макромолекул [3, 4].

Исследование релаксационных процессов проводили методом термостимулированной деполяризации [5] после поляризации в постоянном электрическом поле E при заданной температуре T и времени t с последующим охлаждением до 220 К. Термограммы тока деполяризации при скорости линейного нагревания 2 К/мин записывали на двухкоординатном самописце ПДС-021, сигнал на который поступал от электрометра В7-30 и термопары медь — константан.

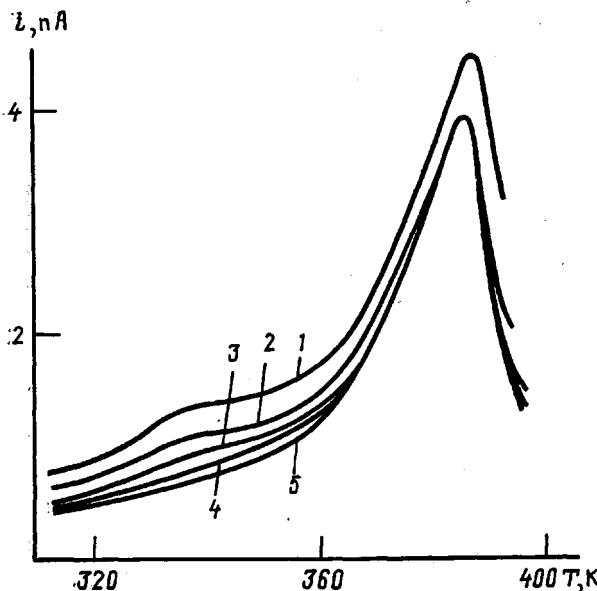


Рис. 1. Термограмма тока термостимулированной деполяризации образца ПММА, синтезированного в присутствии инициатора полимеризации. $[OAX]=0$ (1); 0,8 (2); 1,2 (3); 1,9 (4) и 3,0 ммол/л (5). $E=15$ кВ/см, $T=428$ К, $t=3$ мин

Объектом исследования служили образцы ПММА, синтезированного в лабораторных условиях без инициатора полимеризации, а также ПММА, синтезированного в присутствии перекиси бензоила (концентрация — 2 ммол/л). В качестве примеси использовали молекулярный иод и краситель 1-окси-9,10-антрахинон (ОАХ). Внедрение примесей осуществляли по технологии, описанной в работе [6]. Концентрацию примеси рассчитывали с учетом коэффициента экстинкции по величине максимума полосы поглощения при ~ 377 нм для молекул ОАХ и 370 нм для I_2 .

На термограммах тока термостимулированной деполяризации (рис. 1) образца, синтезированного в присутствии инициатора, в области 335 К проявляется максимум (кривая 1), отсутствующий для ПММА, синтезированного без инициатора (кривая 5). Влияние инициатора нейтрализуется введением в образец дополнительной примеси — ОАХ, с повышением концентрации которой максимум снижается (кривые 2 и 3) и полностью исчезает при концентрации, равной концентрации инициатора (кривая 4). При дальнейшем увеличении концентрации красителя спектры токов термостимулированной деполяризации не изменяются. Они не изменяются также при введении красителя в ПММА, синтезированный без инициатора (термограмма совпадает с кривой 5).

Влияние примеси на диэлектрические релаксационные потери, которые по своим закономерностям и области проявления аналогичны дипольно-групповым потерям, наблюдали и ранее [7], но объясняли, как правило, наличием полярных молекул примеси (например, растворителя или воды). В изучаемом нами случае введение полярной примеси (дипольный момент молекул ОАХ $\sim 1\text{Д}$) или не проявляется в виде дополнительного релаксационного перехода, или, напротив, приводит к его исчезновению.

Дополнительный релаксационный переход, интенсивность которогорастет с ростом концентрации примеси, наблюдается и при введении в ПММА, синтезированный без инициатора, иода (рис. 2). Молекула I_2^0

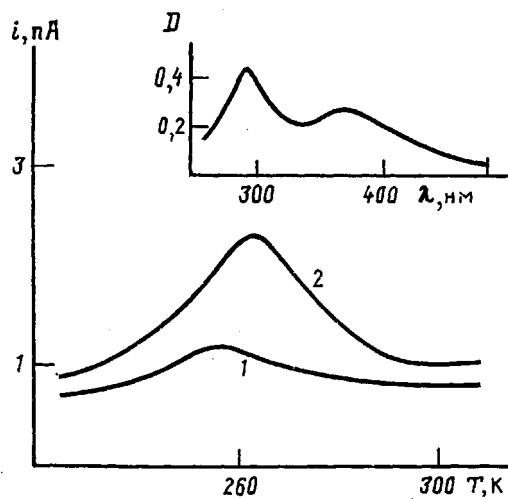


Рис. 2. Термограмма тока термостимулированной деполяризации образца ПММА, синтезированного без инициатора полимеризации. Концентрация иода 0 (1) и 0,094 моль/л (2). $E=15$ кВ/см, $T=353$ К, $t=30$ мин. На вставке – спектр оптического поглощения иода

неполярна и имеет достаточно низкую вакантную орбиталь (потенциал ионизации 7,8 эВ). Обладая значительным сродством к электрону, I_2^- акцептирует слабо локализованные n -электроны макромолекулы ПММА, имеющие более низкий потенциал ионизации ($\sim 6,5$ эВ).

Появление в ПММА ионов I_2^- подтверждается спектрами оптического поглощения иода, внедренного в ПММА (рис. 2): согласно литературным данным [8], полоса в области 370 нм принадлежит ионам I_2^- . Обосновывается, таким образом, факт появления в ПММА комплексов с переносом заряда, обладающих, как показывают наши оценки, значительным dipольным моментом ($\sim 4\text{Д}$).

По-видимому, и появление релаксационной поляризации в ПММА, содержащем инициатор (рис. 1), связано с проявлением акцептирующих свойств последнего [9]. Введение молекул ОАХ приводит к нейтрализации этих свойств благодаря взаимодействию инициатора и ОАХ, что подтверждается спектрально [10], а также косвенным образом через влияние этих примесей на электропроводность в ПММА [11]. Взаимосвязь между величиной деполяризации ПММА в этой области температур и движением пространственных зарядов отмечалось ранее [12]. Однако плавный ход температурной зависимости проводимости и существенное различие в величине энергии активации ($\sim 0,25$ эВ для релаксационной поляризации и 0,5–0,6 эВ для электропроводности [11]) не дают основания говорить об их прямой связи. Наблюдаемая корреляция обусловлена скорее всего лишь единой первопричиной – наличием в полимере, содержащем акцептирующие примеси, комплексов с переносом заряда и участием последних в процессах как релаксационной поляризации, так и электропроводности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов В. П., Панков С. Л. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982.
2. Султанов Р. М., Киселев В. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31, № 10. С. 2184.
3. Raudak M., Adamec V. // Plaste und Kautschuk. 1972. В. 19, № 12. С. 905.
4. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 1. С. 67.
5. Лущайкин Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М., 1988. С. 118.

6. Некрасов В. В., Нурмухаметов Р. Н., Шигорин Д. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 2. С. 354.
7. Лущейкин Г. А., Сурова В. В., Воробьев В. Д., Доброхотова М. Л., Емельянова Л. И., Шкурова Е. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 2. С. 159.
8. Василенок Ю. И., Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А., Сажин Б. И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 6. № 3. С. 625.
9. Шайхутдинов Ш. К., Шупик А. Н., Фышман Э. А., Чурсунов Х. Т., Трухан Э. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 257.
10. Драчев А. И., Бубман С. З., Разумовская И. В. // Тез. докл. III конф. научно-учебного центра УДН «Применение физико-химических методов исследования в науке и технике». Ч. I. М., 1990. С. 138.
11. Драчев А. И., Бубман С. З., Разумовская И. В. // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. № 4. С. 1304.
12. Jurnhout I. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam, 1975. 340 p.

Московский педагогический
государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
29.05.91

УДК 541.64 : 542.943

© 1992 г. Т. А. Богаевская, Н. К. Тюленева,
Ю. А. Шляпников

ОБ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕЙСТВИИ КАРБОНАТА ДВУЯДЕРНОГО ФЕНОЛА

Полный карбонат антиоксиданта – бисфенола 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутилфенола, не влияющий на скорость окисления ПЭ, эффективно тормозит окисление ПА-6,6, содержащего окисляющиеся полиметиленовые фрагменты. Эффект объясняется гидролизом карбоната водой, образующейся в ходе окисления. Гидролиз катализируется полярными амидогруппами полимера и в результате образуется антиоксидант – бисфенол.

Основным направлением расходования антиоксиданта в реальных условиях окисления полимера, т. е. в отсутствие специально вносимых в полимер инициаторов, является прямое окисление антиоксиданта ИН молекулярным кислородом, т. е. реакция $\text{IH} + \text{O}_2$, и следующие за этой реакцией вторичные процессы [1, 2]. Одновременно эти процессы инициируют нежелательные реакции в полимере, из-за чего избыток антиоксиданта сверх некоторого минимума одновременно продлевает время действия антиоксиданта (период индукции) и ускоряет деструкцию полимера [3]. Поэтому можно было ожидать, что замена антиоксиданта веществом, устойчивым к действию кислорода, но превращающимся в этот антиоксидант в ходе реакции окисления, приведет к значительному продлению времени действия антиоксиданта без ускорения вредных побочных реакций.

Среди фенолов и ароматических аминов эффективными антиоксидантами являются вещества с двумя или четырьмя активными группами в молекуле – бисфенолы и диамины. Монофенолы и моноамины существенно уступают им по эффективности, а в смесях с бисфенолами и диаминами ведут себя как антагонисты, снижающие эффективность более сильного компонента. Таким образом, желательно использовать в качестве антиоксиданта вещество – предшественник бисфенола или диамина.