

Принимая, что реакция модификации эпоксидной смолы ГП в условиях опыта достаточно удалена от состояния равновесия, и пренебрегая в выражениях (6) для  $x_3$ ,  $y_3$  и  $\Delta_3$  величинами, характеризующими обратное протекание процесса, получаем уравнение

$$r = K_1 \left( \frac{K_1}{K_2 \cdot C_{H_2O}} \right)^{1/2} \cdot C_3 \cdot (C_{ROOH} \cdot C_{KOH})^{1/2}, \quad (14)$$

которое при  $C_{H_2O} = \text{const}$  совпадает с эмпирически найденным (2) и подтверждает правильность выбора механизма реакции.

Таким образом, предложенная схема процесса модификации эпоксидной смолы ЭД-20 трет-бутилгидропероксидом и выведенное на ее основе кинетическое уравнение согласуются с совокупностью экспериментальных данных.

1. А. с. 455979 (СССР). Способ получения модифицированных эпоксидных пленок / В. А. Пучин, М. Н. Братычак, Г. И. Елагин. — Оpubл. в Б. И., 1975, № 1.
2. Пучин В. А., Братычак М. Н., Мамчур Л. П. Отверждение ненасыщенных полиэфирных смол перекисно-функциональными эпоксидными смолами. — Пласт. массы, 1978, № 12, с. 11—12.
3. Лакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. / Пер. с немецк. Под ред. Л. С. Эфроса. — Л.: Госхимиздат, 1962.—963 с.
4. Диановые эпоксидные смолы марок ЭД-5, ЭД-6, ЭД-Л/Э. М. Гвириц, Л. В. Скрылова, Л. И. Кузьмина и др. — Л.: Химия, 1965. — Ч. 1. 10 с.
5. Shechter L., Wynstra J. Glycidal ether reactions with alcohols, phenols, carboxylic acid and acid anhydrides. — Ind. and Eng. Chem., 1956, 48, N 1, p. 86—93.
6. Медведевских Ю. Г. Метод линейных маршрутов в катализе и адсорбции. — Киев, 1975.—206 с. Рукопись деп. в УкрНИИТИ, 1975, № 304 ДР.

Львовский  
политехнический институт

Поступила  
30.09.82

УДК 678.742.2

## ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ

Ф. Г. Фабуляк, Н. В. Черная

Диэлектрические свойства кристаллизующихся полимеров были исследованы на примере полиэтилена и политетрафторэтилена [1]. Для полиэтилена обнаружено три релаксационных процесса. Высокотемпературный процесс автор отнес к кристаллической фазе полиэтилена. Для проверки этого были исследованы «закаленные» образцы полиэтилена. В полимере с меньшей степенью кристалличности максимум  $\text{tg } \delta$  высокотемпературного процесса релаксации не наблюдался. При выдержке «закаленного» образца в течение часа при температуре, значительно превышающей температуру проявления максимума  $\text{tg } \delta$ , в результате прогрева полимер кристаллизовался и, как следствие этого, возникали соответствующего вида диэлектрические релаксационные потери. Среднетемпературный процесс релаксации был отнесен к аморфной фазе полиэтилена [1].

Имеется ряд работ, посвященных исследованию механизма релаксационных процессов и структуры полиэтилена, но в окисленном полиэтилене они практически не изучались. Нами исследовано влияние окисления полиэтилена на характер протекания релаксационных процессов с целью выяснения изменения молекулярной подвижности и структуры в такого рода полиэтиленовом материале.

Исследования проводили диэлектрическим и ИК-спектроскопическим методами. В экспериментах использовали порошкообразный полиэтилен высокого давления марки 16803-070. Пленки изготавливали

прессованием из расплава при температуре прессформы 513 К. В процессе их изготовления при высоких температурах полиэтилен окислялся. Толщина пленок составляла 10 мкм. Измерения проводили с помощью моста переменного тока Р-580 в температурном интервале 293—432 К при частоте 1 кГц в вакууме. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20.

Как видно из температурных зависимостей диэлектрических потерь, для исходного полиэтилена в области высоких температур наблюдается четко выраженный максимум  $\operatorname{tg} \delta$  при 408 К и слабо выражен-

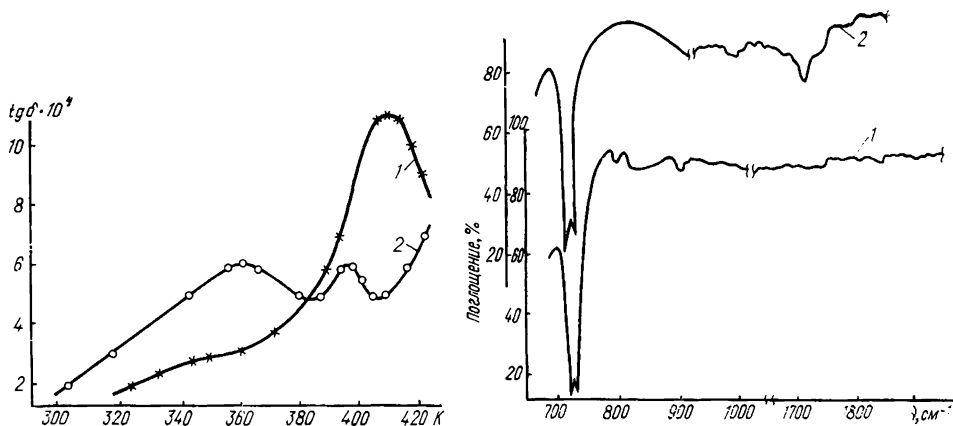


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь полиэтилена от температуры: 1 — исходный полиэтилен; 2 — окисленный.

Рис. 2. Спектр пленок: 1 — исходный полиэтилен; 2 — окисленный.

ный при 343 К (рис. 1). Основываясь на литературных данных [1, 2], высокотемпературный релаксационный процесс можно отнести к кристаллической фазе полиэтилена, а максимум при 343 К — к аморфной составляющей. Из сопоставления температурных зависимостей исходного (кривая 1) и окисленного полиэтилена (кривая 2) видно, что высокотемпературный максимум  $\operatorname{tg} \delta$  смещается в сторону низких температур на  $11^\circ$  и уменьшается по интенсивности, а процесс релаксации, ответственный за аморфную часть, заметно возрастает, смещаясь в сторону высоких температур. Такое изменение в релаксационном поведении можно объяснить следующим образом. В окисленном полиэтилене существенно изменяется количественное соотношение кристаллической и аморфной фаз: первая снижается, вторая — возрастает. Уменьшение температуры проявления высокотемпературного процесса релаксации в кристаллической фазе и его интенсивности указывает на изменение кристаллической структуры вследствие образования дефектности и разупорядочения плотности упаковки кристаллитов с одновременным высвобождением полимерных цепей из кристаллической фазы и переходом их в аморфную. Снижение степени кристалличности приводит к тому, что появляются условия для возникновения релаксирующих кинетических единиц большей величины. В связи с этим процесс релаксации полиэтилена в аморфной фазе проявляется при более высокой температуре.

Результаты изучения диэлектрической релаксации подтверждаются данными ИК-спектроскопических исследований (рис. 2): во-первых, появлением в окисленном полиэтилене полосы поглощения карбонильных групп в области  $1730 \text{ см}^{-1}$  и, во-вторых, перераспределением интенсивности полос поглощения маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$ -групп ( $720, 730 \text{ см}^{-1}$ ). Для определения степени кристалличности использовали дублет полос в области  $720\text{—}730 \text{ см}^{-1}$  [3]. Поглощение при  $720 \text{ см}^{-1}$  относится к аморфной и к кристаллической областям. Полоса при  $730 \text{ см}^{-1}$  проявляется лишь при наличии в полиэтилене кристаллической фазы. Отношение величин интегрального поглощения обоих компонентов дуб-

лета характеризует степень кристалличности полимера. Согласно приведенным данным в окисленном полиэтилене соотношение полос  $720-730\text{ см}^{-1}$  возрастает в  $\sim 1,5$  раза (рис. 2), что свидетельствует о снижении степени кристалличности.

Таким образом, окисление полиэтилена приводит к снижению степени кристалличности, а следовательно, и к изменениям в молекулярной подвижности, которая зависит от структуры полимера.

1. Михайлов Г. П. Диэлектрические потери и поляризация полимеров. — Успехи химии, 1955, 24, вып. 7, с. 875—900.
2. Гоффман Дж. Д., Вильямс Г., Пассаглиа Е. Анализ  $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\gamma$ -релаксационных процессов в полихлортрифторэтилене и полиэтилене: диэлектрические и механические свойства. — В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 193—272.
3. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. — М.: Химия, 1976.—471 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР, Киев

Поступила  
04.01.83

---

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКОВА ДУМКА» В 1983 г. ВЫЙДЕТ КНИГА:

**АДСОРБЦИЯ И АДСОРБЕНТЫ: Респ. межвед. сб. Вып. 11. 1983.—10 л.—1 р. 50 к.**

Приводятся результаты изучения закономерностей химического и геометрического модифицирования различных синтетических и минеральных сорбентов. Интерес к этой проблеме обусловлен необходимостью разработки новых специфических сорбентов и ионообменников, катализаторов, носителей активных веществ, загустителей дисперсных сред. Представленные материалы обобщают опыт, необходимый для создания научных основ синтеза дисперсных твердых тел с заданной геометрической и химической структурой поверхности.

Для научных работников, инженеров химической, нефтехимической и других отраслей промышленности.

Предварительные заказы на издание принимает книжный магазин издательства «Наукова думка» (252001 Киев 1, ул. Кирова, 4), который высылает книги иногородним заказчикам наложенным платежом.