

реакции. Условия хроматографического анализа: колонка  $l=1,5$  м;  $d=0,4$  см; носитель — хромосорб W; неподвижная жидкость — полиэтиленгликоль ( $M=3000$ ), 10 вес.%; детектор — катарометр; скорость газа-носителя (Не) 60 мл/мин.

АН, вступивший в реакцию с ПЭИ, вычисляли по разности между исходным количеством АН и акрилонитрилом, определенным хроматографически, далее определяли процент связанного АН. Приняв за 100% сумму всех аминогрупп (первичных, вторичных и третичных), рассчитано содержание третичного азота, т. е. степень разветвления полимера. Полученные данные представлены в табл. 1.

При расчете не учитывали реакцию (3). Погрешность, вносимая реакцией (3), не превышала ошибки хроматографического анализа  $\pm 2\%$ . Этот вывод основан на анализе полученных кинетических данных (рис. 1 и табл. 2).

В процессе определения ошибки хроматографического анализа оказалось возможным вычислить величину отношения концентрации вторичных аминогрупп к концентрации первичных  $c^0_{\text{NH}}/c^0_{\text{NH}_2}$  и тем самым проверить результаты, полученные методом ГЖХ. Действительно, так как реакции (2) и (3) являются параллельными и  $k_3$  меньше, чем  $k_{11}$  в  $\sim 10$  раз, то на участках II и III можно использовать метод графической экстраполяции [6, 7] для определения величины относительной концентрации группы NH через 0,5 часа от начала реакции  $c^0_{\text{NH}}$  и  $k_2$  (табл. 2). Зная значения  $c^0_{\text{NH}}$  и  $k_2$ , были получены относительные величины  $c^0_{\text{NH}}$  и, следовательно,  $c^0_{\text{NH}_2}$ , так как значение  $(c^0_{\text{NH}}+c^0_{\text{NH}_2})$  известно из кинетического графика (рис. 1) в нулевой момент времени. Полученные результаты подтверждают вывод о том, что для ПЭИ  $M < 2000$  содержание первичных аминогрупп практически равно содержанию третичных аминогрупп независимо от способа получения полимера. Для полимеров  $M > 2000$  процент первичных аминогрупп становится существенно больше, чем третичных, за счет концевых первичных аминогрупп.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан достаточно точный и доступный хроматографический метод количественного определения третичного азота в ПЭИ, основанный на реакции цианетилирования.

Авторы выражают благодарность Д. С. Жуку за постоянное внимание к работе и участие в обсуждении результатов.

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

Поступила в редакцию  
14 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембциккий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленамин, «Наука», 1971, стр. 67.
2. C. D. Dick, G. E. Ham, Polymer Preprints, 10, 729, 1969.
3. Г. М. Луковкин, В. М. Пшежецкий, Г. А. Муртазаева, Europ. Polymer J., 9, 559, 1973.
4. С. И. Обгемперанская, Н. Д. Хоз, Ж. аналит. химии, 24, 1588, 1969.
5. Прикладная инфракрасная спектроскопия, ред. Д. Кендалл, «Мир», 1970, стр. 203.
6. Г. Марк, Г. Рехниц, Кинетика в аналитической химии, «Мир», 1972, стр. 293.
7. J. Gordon Hanna, Sidney Siggia, J. Polymer Sci., 56, 277, 1962.

УДК 541.64:534

#### УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ВЫНУЖДЕННЫХ РЕЗОНАНСНЫХ КОЛЕБАНИЙ

*А. И. Брагинский, Ю. В. Зеленев*

Описаны метод и установка для определения динамического модуля упругости Юнга и фактора механических потерь полимерных материалов в широком интервале температур. Приведена схема установки, методика измерения динамических характеристик полимеров и получены экспериментальные данные для полимерной композиции на основе эпоксидной смолы и гетинакса.

При исследовании свойств полимерных материалов важно измерение динамических характеристик, определяющих рассеяние колебательной энергии в полимерном материале: логарифмического декремента затухания колебаний  $\delta$ , коэффициента механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и т. д., для измерения которых применяются различные методы [1–3].

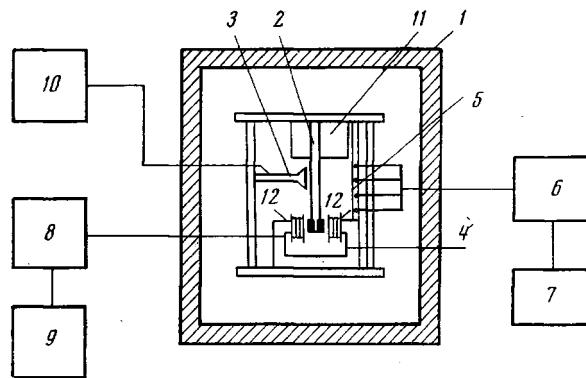


Рис. 1. Схема установки для определения динамических характеристик полимеров

В рассматриваемой установке определение  $\operatorname{tg} \delta$  и динамического модуля упругости  $E$  производится методом вынужденных резонансных колебаний по следующей методике. В консольно-зажатом образце возбуждаются изгибные колебания. Изменением возбуждающей частоты находится резонансная частота колебаний образца, измеряется ширина резонансной кривой на уровне 0,7 амплитуды колебаний образца при резонансе  $\Delta f_{0,7}$  в условиях действия постоянной возбуждающей силы, и далее  $\operatorname{tg} \delta$  и  $E$  рассчитывают по формулам

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta f_{0,7}}{f} \quad (1)$$

$$E = \frac{39\rho f^2 l^4}{h^2}, \quad (2)$$

где  $f$  – резонансная частота,  $\rho$  – плотность полимера,  $l$  – длина консоли до места закрепления, см и  $h$  – толщина образца, см. Следует отметить, что формула (2) справедлива для первой формы колебаний (основной гармоники) консольно-зажатого образца.

Схематическое изображение установки представлено на рис. 1. Возбуждение колебаний образца и измерение их амплитуды производится бесконтактным электромагнитным способом. Образец 2, консольно-зажатый в приспособлении 11, свободным концом помещается между двумя катушками электромагнита 12. Напряжение на катушки подается от генератора 8. Частота возбуждающего напряжения контролируется частотомером 9 с точностью  $\pm 0,01\%$ . Регистрация колебаний осуществляется с помощью электромагнитной системы телефона 3, соединенного с ламповым вольтметром 10.

В отличие от установок язычкового типа, применяемых в настоящее время для изучения релаксационных процессов в полимерах, предлагаемая установка позволяет одновременно измерять динамические характеристики пяти образцов.

На рис. 2 представлен характер изменения  $E$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для двух материалов.

Другим отличительным признаком описываемой установки и методики является то, что для всех пяти образцов устанавливается постоянное во времени температурное поле с высокой степенью фиксации при измерениях.

Повышение точности и достоверности измерения температуры достигается установкой четырех хромель-копелевых термопар, горячие концы которых вводятся в контрольный образец 5, располагаясь равномерно по его длине.

Рис. 2. Температурные зависимости  $E$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б) для эпоксидного компаунда (1) и гетинакса (2)

Контрольный образец помещается в непосредственной близости от испытуемых полимерных образцов. Показания термопар фиксируются потенциометром Р-308 7. Измерения производятся в момент, когда показания всех термопар одинаковы. Холод-

ный спай термопар помещается в ультратермостат б. При таком способе контроля и измерения температуры погрешность составляет не более  $\pm 0,25^\circ$ . Проведенная проверка линейности системы генератор — возбудитель — датчик — регистратор показала, что система линейна во всем диапазоне изменения выходного сигнала генератора и во всем интервале рабочих частот.

Средние нелинейные искажения выходного сигнала телефона не превышают 1,85%. При проверке линейности образец закаленной стали марки ХВП размерами  $180 \times 20 \times 0,5$  мм закрепляли в одном из каналов установки. После этого снимали зависимость амплитуды колебаний образца на уровне установки датчика от выходного сигнала генератора. Измерения проводили при  $20^\circ$  на частотах 20–200 Гц, при изменении сигнала возбуждения от 0 до 60 в. Одновременно регистрировали уровень нелинейных искажений измерителем нелинейных искажений, который включали на вход регистрирующего вольтметра.

Длительный опыт работы с данной установкой позволяет сделать заключение, что при ее использовании значительно сокращается время измерений, возрастает достоверность результатов испытаний однородных образцов и повышается точность измерения температуры образцов.

Московский областной педагогический  
институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию  
10 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Чернышев, Сб. Проблемы прочности в машиностроении, Ростов, 1962, вып. 7.
2. Ю. В. Зеленев, С. К. Абрамов, Б. С. Ходырев, Ю. В. Ефремушкин, Механика полимеров, 1972, 152.
3. R. Plankett, Measurement of Damping, N. Y., 1964.

УДК 541.64:543.2

#### ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОГРЕШНОСТИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СКАНИРУЮЩЕГО УСТРОЙСТВА АНАЛИТИЧЕСКОЙ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИ

Ю. А. Лотц, А. Х. Марголин, А. И. Самбурский

Приведен анализ динамических погрешностей определения коэффициентов седиментации и стандартного отклонения седиментационной кривой, возникающих при регистрации сканирующим устройством границы в опытах по методу скоростной седиментации.

Аналитические ультрацентрифуги находят все более широкое применение при исследовании полимеров. Однако традиционные методы обработки результатов седиментационного анализа требуют большой затраты времени и не обеспечивают необходимой точности.

Оснащение аналитической ультрацентрифуги фотозелектрическим сканирующим устройством позволило значительно упростить процесс регистрации седиментационной кривой, а также повысить статическую точность измерений. Но в результате сканирования границы, положение и форма которой при скоростной седиментации изменяются из-за воздействия центробежного поля и диффузии, возникают динамические погрешности. Повышение скорости сканирования приводит к понижению динамической погрешности и уменьшению величины усреднения, а следовательно, к увеличению случайных погрешностей результатов измерений, возникающих из-за шума фотоэлектронного умножителя, шумов электронных схем, вибрации элементов оптической системы.

Эффективным методом уменьшения случайных погрешностей является усреднение результатов многократных измерений [1]. При этом единичные измерения, осуществляемые сканирующим устройством с цифровым выходом, подвергаются усреднению либо ЦВМ [2], либо системой автоматической регистрации ультрацентрифуги [3].

С увеличением числа усредненных единичных измерений  $m$  случайная погрешность усредненного результата измерения  $\gamma_{ср}$  уменьшается в соответствии с выражением

$$\gamma_{ср} = \gamma_i / \sqrt{m}, \quad (1)$$

где  $\gamma_i$  — случайная погрешность единичного измерения.

Так как единичные измерения осуществляются за каждый оборот ротора ультрацентрифуги, усредненный результат получается через  $m$  оборотов, и количество