

моокисленных образцов ПА-548. Пленки выдерживали на воздухе при 124 и 136° различное время с тем, чтобы накопить различные концентрации перекиси. В этих условиях, как известно [11], перекисные соединения образуются в основном в форме гидроперекиси Р₁ООН. Кинетические кривые накопления гидроперекисей при термоокислении ПА-548 приведены на рис. 2, а. Результаты измерения начальной скорости фотоокисления образцов ПА-548 с различной концентрацией накапленной в термоокислении гидроперекиси приведены на рис. 2, б. Изменение начальной концентрации гидроперекиси с от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/кг не приводит к изменению скорости фотоокисления ПА-548.

Полученный результат можно объяснить тем, что скорость образования радикалов при фотолизе перекиси $w_{\text{P}_1\text{OON}}$ много меньше скорости первичного фотоинициирования w_{io} . Действительно

$$w_{\text{P}_1\text{OON}}/w_{\text{io}} = \beta \varepsilon [\text{P}_1\text{OON}] / \Phi_{\text{io}} k_{\text{PA}},$$

где β — вероятность выхода радикалов из клетки. С учетом экспериментально полученных $\varepsilon = 20 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$, $\Phi_{\text{io}} = 0,01$ [12] и коэффициента поглощения ПА $k_{\text{PA}} = 74,4 \text{ см}^{-1}$ при максимальной концентрации перекиси $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л получаем, что $w_{\text{P}_1\text{OON}}/w_{\text{io}} = \beta/2 \ll 1$, так как величина β для амидных перекисей, полученная при термоокислении N-алкиламидов [13], составляла 0,03.

Таким образом, в условиях опытов образование перекисей не является основным процессом фотоокисления ПА и не влияет на фотоокисление.

Авторы выражают благодарность И. А. Кабановой за помощь в проведении предварительных измерений и А. Александрову за любезно предоставленную гидроперекись N-бутилацетамида.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A18, 1094, 1976.
2. P. F. Moore, Polymer, 4, 493, 1963.
3. C. P. Рафиков, С. Цзи-пин, Высокомолек. соед., 4, 851, 1962.
4. E. H. Boasson, B. Kamerbeek, A. Algera, Recueil trav. chim., 81, 624, 1962.
5. A. Anton, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1631, 1965.
6. G. M. Kroes, Recueil trav. chim., 82, 979, 1963.
7. W. H. Sharkey, W. E. Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3000, 1959.
8. B. Laska, J. Sebenda, Collect. Czechosl. Chem. Com., 34, 1911, 1969.
9. M. V. Lock, B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B7, 690, 1966.
10. G. M. Burnett, K. M. Riches, J. Chem. Soc., B12, 1229, 1966.
11. B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B5, 428, 1967.
12. А. Л. Марголин, Диссертация, 1976.
13. B. F. Sagar, J. Chem. Soc., B10, 1047, 1967.

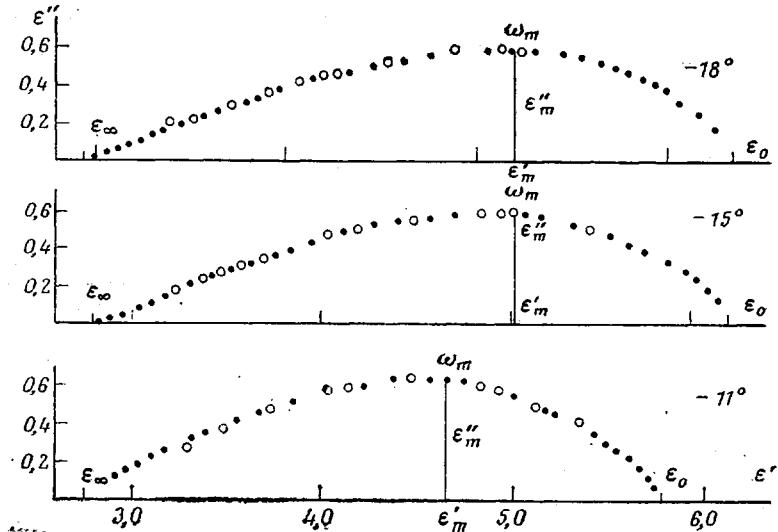
УДК 541.64:537.226

ЭМПИРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРОВ С ПЕРЕКРЫВАЮЩИМИСЯ СПЕКТРАМИ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ДИПОЛЕЙ

Петросян В. Н.

Экспериментальные результаты исследования диэлектрических параметров полимеров с близкими значениями времен релаксации α - и β -процессов поляризации диполей показывают, что на кривых зависимости фактора диэлектрических потерь ε'' от $\lg f$, где f — частота внешнего электрического поля, наблюдается один максимум, а сама кривая является

асимметричной. Описание подобных закономерностей изменения диэлектрических параметров вещества можно произвести при помощи эмпирического соотношения Гаврильяка и Негами [1]. Однако анализ этого соотношения показывает, что для области низких частот оно должно перейти в соотношение Дэвидсона и Коуля [2], согласно которому дуговая диаграмма ($\epsilon'' - \epsilon'$), где ϵ' — действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости образца, должна заканчиваться полукругом.



Дуговые диаграммы для полихлоропрена

а дипольно-релаксационный спектр существует только до некоторого, вполне определенного времени релаксации диполей. Последнее условие для полимерных материалов, как правило, не наблюдается.

Диэлектрические параметры полимеров с перекрывающимися спектрами времен релаксации диполей могли бы быть описаны с помощью соотношений

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1+A(\omega\tau_0)^{2\beta}} \quad (1)$$

и

$$\epsilon'' = \alpha \frac{\Delta\epsilon(\omega\tau_0)^{\gamma\alpha}}{1+A(\omega\tau_0)^{2\alpha}} \quad (2)$$

Параметры этого соотношения определяются при помощи экспериментальных данных по дуговым диаграммам ($\epsilon'' - \epsilon'$) образца. Здесь α и β означают параметры, характеризующие ширину спектра. Величина α определяется по условию

$$\alpha = \frac{(1+A)\epsilon_m''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}, \quad (3)$$

а β связан с α условием [3]

$$\beta = \frac{\alpha}{\sqrt{2-\alpha^2}}, \quad (4)$$

где ϵ_m'' — максимальное значение ϵ'' , а ϵ_0 и ϵ_∞ — статическая диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая проницаемость образца при сверхвысоких частотах. Параметры A и γ , характеризующие асимметрич-

ность вклада диполей с различными временами релаксации в процесс статической поляризации, определяются из условий

$$A = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_m'}{\epsilon_m' - \epsilon_\infty} \quad (5)$$

и

$$\gamma = \frac{2A}{1+A}, \quad (6)$$

где ϵ_m' — диэлектрическая проницаемость образца при частоте ω_m максимума фактора диэлектрических потерь, причем

$$\omega_m = 1/\tau_0 \quad (7)$$

Диэлектрические параметры, выражаемые условиями (1) и (2), могли бы быть получены при помощи общей теории диэлектрических потерь и соответствующем подборе функции распределения диполей [4]. Однако решение этой задачи встретило затруднения в решении соответствующих интегралов, поэтому формулы для ϵ' и ϵ'' представляются в виде эмпирических соотношений.

Проверка этих соотношений была произведена по данным различных полимеров. На рисунке показаны дуговые диаграммы для полихлоропрена, экспериментальные данные по которому приведены в работе [5]. Как видно по данным рисунка, между расчетными и опытными данными диэлектрических параметров исследованного полимера при всех температурах существует определенное соответствие.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
22 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Гаврильяк и С. Негами, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.
2. T. D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 18, 1417, 1950; 19, 1484, 1951.
3. В. П. Петросян, Высокомолек. соед., A13, 761, 1971.
4. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
5. В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян, Высокомолек. соед., A9, 64, 1967.

УДК 541.64:536.58

К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМА

Перепечко И. И., Проказов А. В.

Полипиromеллитимид (ПМ) является одним из наиболее изученных полимидов [1—8], однако имеющиеся в литературе данные о его свойствах в ряде случаев весьма противоречивы. Так, существуют различные мнения [8—11] о температуре стеклования этого полимера. Поэтому мы средствами акустической спектроскопии попытались определить T_c ПМ и обнаружили, что она равна 370°.

Отметим, что в [12] из диэлектрических измерений для ПМ получена $T_c=385^\circ$, это значение приведено и в [9]. Практически к такому же результату (около 390°) пришли авторы работы [10]. Но в [8] из экспериментов по линейному тепловому расширению сделан вывод о том, что 250°