

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°

соответствует T_c ПМ-пленки. В [13] с T_c этого полимера связывают пик в области 400° . А в [11] высказано предположение даже о том, что ПМ находится в стеклообразном состоянии вплоть до температуры его разложения. В [1] говорится, что T_c у ПМ не обнаруживается.

В этой связи нам представлялось весьма интересным выяснить вопрос о T_c данного полииамида из акустических измерений. Как известно [14], в таком случае T_c фиксируется по изменению температурного коэффициента скорости звука C на кривой зависимости C от температуры $C(T)$. Ранее подобным образом находились значения T_c для многих полимеров [14], в том числе и для некоторых полииамидов [15, 16].

Объектом нашего исследования была выбрана аморфная изотропная пленка ПМ толщиной 40 мкм и плотностью 1,40 г/см³. Изучение акустических свойств пленки проводили на ультразвуковом спектрометре [14] при частоте 200 кгц в интервале температур $-180 - +540^\circ$.

На рисунке приведена наиболее интересная, на наш взгляд, часть зависимости $C(T)$. Как видно из рисунка, наиболее резкое изменение температурного коэффициента скорости звука происходит при температуре 370° , которая и является, по нашему мнению, температурой стеклования данного полимера. В пользу этого заключения говорит и тот факт, что после 425° характер зависимости $C(T)$ меняется: величина C возрастает с повышением температуры. Последнее связано с кристаллизацией этого полимера. Заметим, что в [17] экспериментально установлено, что ПМ-пленка кристаллизуется наиболее интенсивно при температурах около 400° . Но так как в полимерах интенсивная кристаллизация возможна только выше T_c [18], то есть все основания считать, что отмеченная нами точка наиболее резкого излома графика $C(T)$ при 370° соответствует T_c ПМ.



Отметим также, что у ПМ, как это видно из рисунка, наблюдается двойной переход (при 340 и 370°) в области стеклования, что хорошо согласуется с обнаруженным в [19] наличием у аморфных полимеров двух температурных переходов в главной релаксационной области, обусловленных двумя уровнями надмолекулярной организации.

Интересно, что ПМ даже в сопоставлении с жесткоцепными полимерами сравнительно мало изменяет динамические свойства в весьма значительном интервале температур. По крайней мере, проведенные нами акустические измерения свидетельствуют о том, что при переходе $-180 - +320^\circ$ (т. е. в интервале в 500°) динамический модуль Юнга E меняется всего в два раза; наиболее резкое изменение E происходит в области стеклования, где величина E падает почти в два раза в интервале температур всего в 50° .

Глазовский педагогический
институт им. Б. Г. Короленко

Поступила в редакцию:
22 XI 1976:

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. Г. Ли, Д. Штраффи, К. Невилл, Новые линейные полимеры, «Химия», 1972.
3. Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. Л. Участкина, В. В. Коврига, К. Н. Власова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., А13, 603, 1971.
4. Л. А. Лайус, Высокомолек. соед., А16, 2101, 1974.
5. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А16, 2093, 1974.
6. E. Butta, S. de Petris, M. Pasquini, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1073, 1969.
7. R. Ikeda, J. Polymer Sci., B4, 353, 1966.
8. A. B. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., А10, 1401, 1968.
9. S. L. Cooper, A. D. Mair, A. V. Tobolsky, Text. Res. J., 35, 1110, 1965.
10. R. E. Coulehan, T. L. Pickering, Polymer Preprints, 12, 305, 1971.
11. Е. Г. Лурье, В. В. Коврига, М. Л. Лебединская, Механика полимеров, 1972, 45.
12. I. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bower, E. J. Traynor, SPE Trans., 5, 75, 1965.
13. G. A. Bernier, D. E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 12, 593, 1968.
14. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
15. И. И. Перепечко, А. Мирзакаримов, В. В. Родионов, В. Д. Воробьев, Высокомолек. соед., А16, 1648, 1974.
16. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, А. Г. Чернова, Н. К. Пинаева, Высокомолек. соед., Б18, 49, 1976.
17. М. Л. Лебединская, Л. Г. Казарян, В. В. Коврига, Е. Г. Лурье, В. Д. Воробьев, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Пласт. массы, 1974, № 5, 76.
18. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1968.
19. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Высокомолек. соед., Б15, 321, 1973.

УДК 541(64+127):539.199

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА КИНЕТИКУ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б.

В работах последних лет было показано, что скорость химических реакций, протекающих в твердом полимере, в значительной степени определяется интенсивностью молекулярных движений. Изменение молекулярной подвижности может достигаться введением в полимер низкомолекулярных соединений [1–4], ориентационной вытяжкой образца [5], химическими превращениями полимерных молекул, например при окислении [6], изменением степени кристалличности [7, 8]. В настоящей работе исследовано влияние молекулярной подвижности на кинетику как брутто-процесса низкотемпературного окисления твердого ПП, так и его отдельных стадий. Изменение молекулярной подвижности в довольно широком интервале достигалось путем введения в ПП о-дихлорбензола (ДХБ) — вещества, хорошо растворимого в ПП и инертного в реакциях окисления. Такое исследование полезно для детального анализа процесса распространения цепной реакции окисления в твердом полиолефине и, кроме того, дает представление о характере изменений кинетики термоокислительной деструкции полимера в присутствии пластифицирующих добавок в условиях, близких к условиям эксплуатации.

Использовали тщательно очищенный изотактический ПП производства фирмы «Montedison» (характеристическая вязкость $[\eta]_0$ в тетралине при $135^\circ = 1,53 \text{ дL/g}$, степень кристалличности $\chi = 0,60$). Приготовление образцов ПП, определение скорости инициирования по расходованию стабильного нитроксильного радикала и скорости окисления описаны в [9]. Концентрация гидроперекиси в исследуемых образцах составляла 0,1 моль/кг. Скорость гибели перекисных радикалов определяли нестационарным методом с ЭПР-регистрацией по кинетике их исчезновения при освещении образца ПП УФ-светом [4]; при генерации радикалов в пленке использовали светофильтр — раствор ДХБ в изооктане, чтобы исключить различие в поглощении