

Для выявления удельного веса этих факторов в аналогичных условиях была изучена температурная зависимость константы равновесия реакции 4,4'-диаминодивенилоксида и диангидрида трицикло-(4,2,2,0^{2,5})-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (рис. 2, б). Для опытов использовали раствор полиамидаокислоты с характеристической вязкостью в ДМСО 0,1 дл/г ($\bar{M}_v=2000$). В этом случае при прогреве ангидридные группы могут исчезать лишь за счет имидизации. Увеличение константы равновесия с ростом температуры для этой реакции не наблюдалось, однако, как и в опытах с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом имеется отклонение от прямолинейности (рис. 2). Поскольку реакционная способность аминогрупп 4,4'-диаминодифенилоксида немногим ниже, чем 4,4'-аминогрупп в 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксиде [2], то, очевидно, что дополнительным фактором, приводящим к увеличению константы равновесия K , с ростом температуры (рис. 2, б) в случае тетраамина является реакция ангидридных групп с аминогруппами в 3,3'-положении. В пользу этого говорит тот факт, что приведенная вязкость реакционного раствора полиамидаокислоты за время прогрева его при 353°К в течение 4 час. практически не меняется (приведенная вязкость 0,5%-ного раствора ПААК, измеренная в ДМФ, равна 0,30–0,32 дл/г).

Институт химических наук АН КазССР
Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
чм. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
28 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, Б. А. Жубанов, В. Д. Моисеев, Н. Г. Авегисян*, Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений, Горький, 1976, стр. 76.
2. *Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин*, Изв. АН КазССР, серия химич., 3, 28, 1976.
3. *Н. В. Калякин, А. Н. Мочалов, В. Н. Сапожников, И. Б. Рабинович*, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1972, вып. 2, 134.
4. *Н. В. Калякин*, Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений, Горький, 1976, стр. 77.
5. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова*, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.

УДК 541(64+15):621.317

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСОЛЬВАТИРОВАННОГО ПЛАСТИФИКАТОРА ПО ПОГЛОЩЕНИЮ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Генкин В. Н., Китай М. С., Агеева В. А.,
Разинская И. Н., Штаркман Б. П.*

Наличие несольватированного (свободного) пластификатора в полимерах существенным образом оказывается на свойствах пластифицированных систем [1]. В связи с этим определение области концентраций появления несольватированного пластификатора весьма существенно. Появление его может быть зафиксировано различными способами по изменению свойств системы, связанных прежде всего с подвижностью ее элементов. В частности, для этих целей пользуются диэлектрическим методом [2]. По-видимому, возможно использование «парамагнитного зонда» [3]. Од-

нако чувствительность диэлектрического метода для этих целей оставляет желать лучшего. Использование же «парамагнитного зонда» требует введения в систему специальных стабильных радикалов, что не всегда возможно.

В связи с этим нам представляется заслуживающим внимания использование поглощения излучений СВЧ-диапазона для определения подвижности полярных пластификаторов в системе полимер – пластификатор.

Действительно, полярные молекулы пластификатора ориентируются в полимерной матрице электрическим полем волны, и этот процесс сопровождается дополнительной диссипацией энергии поля. Величина эффекта зависит от времени вращательной релаксации молекул τ [4]. При изменении физического состояния системы, сопровождающегося появлением несольватированного пластификатора, возникают ассоциаты пластификатора. Таким образом, для каждой молекулы пластификатора меняется ее микроокружение, что в свою очередь приводит к изменению τ .

Можно показать [5], что тангенс угла потерь связан с τ соотношением

$$\operatorname{tg} \delta = A + B \rho_1, \quad (1)$$

где ρ_1 – концентрация пластификатора; B – константа, зависящая от dipольного момента молекулы, частоты поля ω , τ , а также от функции, описывающей форму линии поглощения (так, в модели Дебая $B \sim \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$), A – константа, определяемая свойствами матрицы.

Если при изменении физического состояния системы резко меняется величина τ , то скачком должна измениться производная $B = \frac{d \operatorname{tg} \delta}{d \rho_1}$ что приведет к излому в линейной зависимости $\operatorname{tg} \delta (\rho_1)$.

Объектом исследования была смесь ПММА с три-(2-хлорэтил)fosфатом (ТХЭФ). Образцы в виде плоскопараллельных пластин толщиной 3–4 мм получали блочной полимеризацией метилметакрилата в смеси с ТХЭФ. В качестве инициатора использовали перекись бензоила – 0,1% от массы мономера. Полимеризацию проводили в водной среде в две стадии: при 25° в течение 30–35 час. и при 100° в течение 1 часа. Содержание ТХЭФ в образцах варьировалось от 0 до 40 вес.%. Молекулярная масса образцов составляла 4,6–3,2·10⁶ в зависимости от содержания ТХЭФ*. Измерения проводили при комнатной температуре. Рабочая частота (71–72 ГГц) выбрана из условия сравнительно малого поглощения матрицы ПММА на этой частоте [7], а также из-за того, что в этом диапазоне удобно измерять образцы в виде плоскопараллельных пластин, которые легко изготавливаются.

Измерения проводили с помощью открытого резонатора – резонансной системы, характерной для миллиметрового диапазона длины волны. Для определения добротности системы использовали ее механическую перестройку. Более подробно методика измерения комплексной диэлектрической проницаемости полимеров изложена в [6]. Относительная точность измерения $\operatorname{tg} \delta$ не ниже 8–10%.

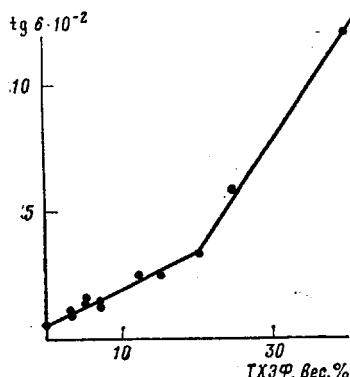
Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от содержания ТХЭФ представлена на рисунке. В соответствии с выражением (1), она может быть аппроксимирована прямыми с коэффициентами

$$\begin{aligned} a_1 &= (0,73 \pm 0,13) \cdot 10^{-2} \\ b_1 &= (0,128 \pm 0,017) \cdot 10^{-2} \text{ (вес. %)}^{-1} \\ a_2 &= -5,28 \cdot 10^{-2} \\ b_2 &= 0,435 \cdot 10^{-2} \text{ (вес. %)}^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

* ММ определяли вискозиметрически в растворе хлороформа по формуле $[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-5} M^{0,8}$.

В коэффициентах индексы $i=1$ соответствуют интервалу 0–20 вес.% ТХЭФ, а $i=2$ – 20–40 вес.%.

Исходя из аппроксимации (1), (2), точка излома кривой находится в интервале концентраций $19,6 \pm 1,6$ вес.% ТХЭФ. По данным термохимического анализа [8], концентрация, соответствующая переходу от однофазной к двухфазной системе, лежит в интервале 19,8–29,8 вес.% ТХЭФ.



Зависимость тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ от содержания ТХЭФ в ПММА

пластификатор дает возможность с хорошей точностью фиксировать область концентраций появления «свободного», несольватированного пластификатора. В частности, для системы ПММА–ТХЭФ эта область лежит в интервале $19,6 \pm 1,6$ вес.% ТХЭФ.

Следовательно, интервалы границы расслоения системы, определенные двумя методами, частично перекрываются: 19,8–21,2 вес.% ТХЭФ. Смещение точки расслоения, определенной по СВЧ-поглощению, в сторону меньших концентраций ТХЭФ, возможно, связано с тем, что изменение времени вращательной релаксации τ «чувствует» образование микрозародышей ассоциаций пластификатора, т. е. более раннюю стадию образования микрофазы, чем термохимический метод.

Таким образом, исследование поглощения СВЧ-излучения в системах полимер–

Поступила в редакцию
2 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, стр. 209.
2. F. Wurstlin, Kolloid. Z., 113, 18, 1949; 120, 84, 1951.
3. Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б18, 326, 1976.
4. Г. Фрэлих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
5. В. Н. Генкин, М. С. Китай, Изв. вузов, Радиофизика, 21, 128, 1978.
6. A. L. Cullen, P. K. Yu, Proc. Roy. Soc., A-325, 493, 1971.
7. U. Strom, J. R. Hendrickson, R. J. Wagner, P. C. Taylor, Solid. State Commun., 15, 1871, 1974.
8. Л. А. Фаминская, В. А. Маслова, И. Б. Рабинович, В. Н. Зaborова, В. Ф. Урьяш, Б. П. Штаркман, И. Н. Разинская, Труды по химии и химич. технологиям, Горький, 1975, вып. 4, стр. 71.

УДК 541.64:536.6:539.3

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА УПРУГОГО НАГРУЖЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ

Чалун С. Н., Озерин А. Н., Зубов Ю. А.,
Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф.

В работах [1, 2] методом малоугловой рентгеновской дифракции было установлено, что закон изменения средней плотности аморфных областей ρ_a в ориентированных пленках линейного ПЭ при их упругом нагружении вдоль оси ориентационной вытяжки определяется двумя конкурирующими