

суется с экспериментальной лишь на начальном участке, в то время как фиксовская кривая как на начальном, так и на конечном.

Выражение (4) можно использовать для определения точек перегиба S-образной кривой, отделяющих аномальный участок. В этих точках $d^2q/d\tau^2=0$. Находя вторую производную и приравнивая ее нулю, получим следующее уравнение:

$$\alpha^2 [(m+1)(m+4\gamma)] \tau^{2m} + \alpha [8\gamma(m+\gamma) - m(m-1)] \tau^m + 4\gamma^2 = 0$$

Это выражение можно упростить, отбрасывая малые члены

$$\alpha^2 (m+1) m \tau^{2m} - \alpha (m-1) m \tau^m + 4\gamma^2 = 0$$

и, находя корни квадратного уравнения, определить две точки перегиба

$$\tau_{1,2} = \left[\frac{m(m-1) \mp \sqrt{m^2(m-1)^2 - 16m(m+1)\gamma^2}}{2m(m+1)\alpha} \right]^{1/m} \quad (10)$$

В рассматриваемом примере было найдено, что $m=6$, $\alpha=36 \cdot 10^{-14}$, $\gamma=-0,0053$. Подставляя эти значения в выражение (10) получим: $\tau_1=6^2$, $\tau_2=10,5^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миркин М. А. Механика полимеров, 1976, № 6, с. 1112.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
30.XII.1981

УДК 541.64:547.553.1

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА С АМИДНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

Ротенберг Ю. Б., Емелин Е. А., Гренкова Т. В.

Ранее [1, 2] мы рассмотрели влияние некоторых побочных химических процессов на ММ ароматических полиамидов, получаемых поликонденсацией диаминов с дихлорангидридами в амидных и амидно-солевых растворителях. В связи с тем, что в литературе [3] имеются данные о взаимодействии ароматических диаминов с амидными растворителями по реакции аминолиза амидной связи, представляло интерес оценить возможность протекания этого взаимодействия при синтезе ароматических полиамидов на основе *n*-фенилендиамина (*n*-ФДА), являющегося одним из наиболее основных ароматических диаминов.

Исследовали взаимодействие *n*-ФДА с ДМАА, содержащим хлористый литий, т. е. с растворителями, которые обычно используют для получения ароматических полиамидов [4]. Реакция аминолиза ДМАА сопровождается образованием диметиламина — монофункционального соединения, обладающего высокой реакционной способностью по отношению к дихлорангидриду и приводящего к обрыву растущих полимерных цепей.

Глубину протекания реакции аминолиза оценивали по количеству образовавшегося диметиламина после выдержки *n*-ФДА в растворе амидного растворителя при различной температуре. Результаты исследований приведены в табл. 1. Как видно, во всех опытах независимо от типа растворителя после выдержки раствора *n*-ФДА диметиламин обнаружен не был. Следовательно, в выбранных условиях реакция *n*-ФДА с ДМАА, в том числе и в присутствии соли, по крайней мере с выходом от теоретически возможного до 0,04% в ДМАА и до 0,2% в ДМАА+LiCl (чувствительность используемых методов), не протекает.

Таблица 1

Результаты определения диметиламина в растворах *n*-ФДА

Растворитель	T°	Время выдержки <i>n</i> -ФДА в растворе *, ч	Добавлено диметиламина (<i>c</i> ·10 ³), моль/л	Всего определено диметиламина (<i>c</i> ·10 ³), моль/л	Отклонение, %
DMAA	50	1	0,17	0,16	-5,9
		3	0,17	0,20	+17,6
	70	5	0,17	0,16	-5,9
		3	0,16	0,15	-6,3
		5	0,16	0,14	-12,5
DMAA+LiCl	20	3	2,0	1,7	-15,0
		5	2,0	1,7	-15,0
	40	3	6,0	6,0	0
		5	6,0	6,4	+6,7
	70	1	2,0	1,7	-15,0
		3	2,0	2,0	0

* Диметиламин не обнаружен.

Таблица 2

Влияние времени выдержки и концентрации уксусной кислоты на образование диметиламина в диметилацетамидном растворе *n*-ФДА (*c*_{*n*-ФДА} = 0,15 моль/л)

[CH ₃ COOH], моль/л	Концентрация диметиламина в растворе (<i>c</i> ·10 ³ , моль/л) при продолжительности реакции			
	0,5 ч	1 ч	2 ч	4 ч
0	0	0	0	0
0,43	0,56	0,84	0,79	0,79
0,83	0,67	0,93	1,17	2,34
1,59	0,70	1,00	1,90	3,23

В то же время можно отметить, что присутствие в системе уксусной кислоты (исходного соединения при получении DMAA или образующейся за счет гидролиза растворителя) способствует накоплению диметиламина в растворе (табл. 2).

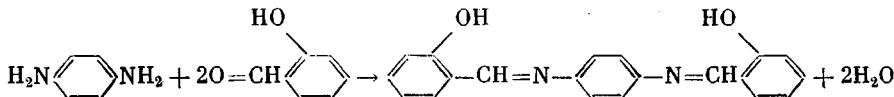
Таким образом, сравнивая полученные результаты с результатами по изучению побочных процессов, опубликованными ранее [1, 2], можно сделать вывод, что при синтезе ароматических полиамидов поликонденсацией *n*-ФДА и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот в амидных и амидно-солевых растворителях основным препятствием к получению высокомолекулярных полимеров является окисление диамина и взаимодействие дихлорангидрида с растворителем и лишь при повышенной кислотности DMAA может сказываться реакция аминолиза амидного растворителя.

Исходные вещества: *n*-ФДА (ТУ 6-09-995-76) марки ч.д.а; литий хлористый безводный (ТУ 6-09-3768-74) (использовали без дополнительной очистки); DMAA (ТУ 6-09-537-73) марки х.ч. (перегоняли под вакуумом). Амидно-солевой растворитель (DMAA+LiCl) готовили, как описано в работе [5].

Определение диметиламина проводили с помощью метода потенциометрического титрования в неводной среде [6] на приборе pH 340 с парой из хлорсеребряного и стеклянного электродов.

К 100 мл раствора *n*-ФДА в DMAA (*c*_{*n*-ФДА}=0,1 моль/л), выдержанного в заданных условиях, добавили 5 мл салицилового альдегида, который переводит *n*-ФДА

в более слабое основание (имин)



В результате этого взаимодействия значительно повышается чувствительность используемого метода. Содержимое колбы перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, переносили в стакан для титрования, добавляли 0,5 мл раствора диметиламина в ДМАА (концентрация 0,05 моль/л) и проводили титрование 0,02 н. раствором HCl в изопропаноле. Параллельно проводили титрование холостого опыта (100 мл ДМАА+5 мл салицилового альдегида+0,5 мл раствора диметиламина).

В присутствии LiCl диметиламин определяли следующим образом (концентрация LiCl в ДМАА 1,65 моль/л; концентрация *n*-ФДА 0,4 моль/л). 5 мл исследуемого раствора переносили в химический стакан на 100 мл, куда предварительно помещали 50 мл ДМФ, добавляли 2,5 мл салицилового альдегида. Содержимое стакана перемешивали 30 мин при комнатной температуре, затем добавляли в раствор 1 мл ледяной уксусной кислоты и проводили потенциометрическое титрование 0,02 н. раствором HCl в изопропаноле. Параллельно проводили холостой опыт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ротенберг Ю. Б., Булыгин Б. М., Савинов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 161, № 12, с. 908.
2. Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М., Соколов Л. Б., Миронов Д. П., Соколова Д. Ф. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2344.
3. Вознесенская Н. Н., Браз Г. И., Якубович А. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1822.
4. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975, с. 20.
5. Федоров А. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2185.
6. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
31.XII.1981

СТРУКТУРНОЕ КАПСУЛИРОВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ В ПЛЕНКАХ ИЗ СОПОЛИМЕРОВ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА С ВИНИЛИДЕНФТОРИДОМ

**Манчин В. Н., Кондратов А. П., Громов А. Н.,
Клендо Е. М.**

Одноосная вытяжка полимерных пленок в некоторых жидких средах сопровождается интенсивным проникновением значительных количеств жидкости в структуру полимера. В результате сложных структурных перестроек часть поглощенной жидкости оказывается закрытой в объеме материала внутри микропор, извлечение из которых давлением или другим механическим воздействием невозможно [1, 2].

Нами обнаружено, что пленки из сopolимеров трифторметилена (ТФХЭ) с винилиденфторидом (ВДФ), подвергнутые одноосной вытяжке в жидких углеводородах и последующей термообработке в растянутом состоянии, образуют ранее не описанную структурную систему жидкость — полимер, легко разрушающуюся при механическом воздействии с выделением жидкости. Закономерности формирования и свойства таких систем представляют научный и практический интерес с точки зрения создания принципиально новой технологии капсулирования веществ в полимерных пленках.

Изучали сopolимеры ТФХЭ с ВДФ промышленного изготовления в виде экструдированных пленок толщиной 70–80 мкм. Степень одноосной технологической ориентации 1,3–1,5. Степень кристалличности 30–40%. Образцы пленок размером 15×100 мм деформировали одноосно на испытательной машине «Инстрон» в среде жидких углеводородов со скоростью 10 мм/мин. Деформированные пленки закреп-