

При повышенных температурах аномалии $U(t, T)$ неполяризованного образца (4–7) соответствуют аномалиям $U(t, T)$ поляризованного (8–11). По данным других методов релаксационной спектрометрии этих переходов не наблюдается. Можно лишь указать на области проявления молекулярных движений ПВДФ при 375 (акустические измерения [6]), при 351 и 383 К (динамические механические испытания [2, 6]), при 373 и 394 К (электротермический анализ [1, 5]). Все имеющиеся переходы обусловлены подвижностью в кристаллатах. Особенно выделяются аномалии $U(t, T)$ неполяризованного (6, 7) и поляризованного (11, 12) образцов ПВДФ, связанные с плавлением различных кристаллических форм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1984. 184 с.
2. Феклина Л. И., Зеленев Ю. В., Барановский В. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1571.
3. Зеленев Ю. В., Ивановский В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2136.
4. Зеленев Ю. В., Ивановский В. А., Быков А. А. В кн.: Математические методы для исследования полимеров и биополимеров. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1985, с. 97.
5. Джуманбаев Х. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Отдел теплофизики АН УзССР, 1984. 22 с.
6. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 296 с.
7. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1970. 376 с.

Тамбовское высшее военное
авиационное инженерное училище
им. Ф. Э. Дзержинского

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
25.XI.1985

УДК 541.64:539.2:537.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ЭЛЕКТРОФЛУКТУАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

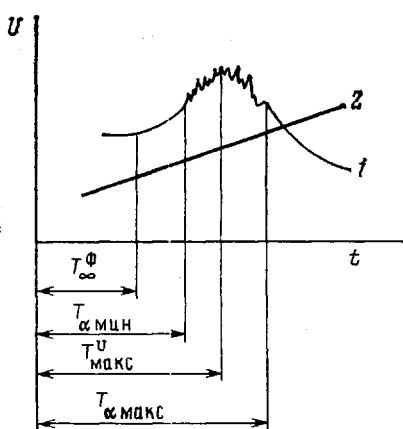
Зеленев Ю. В., Ивановский В. А.

Молекулярные движения в некристаллических полимерах весьма разнообразны и обусловливают практически все их физические свойства [1]. Одним из методов, позволяющих выявлять тонкую структуру процессов молекулярной подвижности и получать при этом дополнительную информацию, является электрофлуктуационный, основанный на измерении интенсивности электрических флуктуаций полимеров, помещенных в первичный измерительный преобразователь емкостного типа. Проведенные исследования [2–4] позволяют считать этот метод комплексным и сочетающим в себе свойства дифференциального, интегрального, статического и динамического методов.

В настоящей работе исследовали проявление электрических флуктуаций некристаллических полимеров ПВХ (марка С-70), ПС (марка ПСМ) и ПММА (промышленное органическое стекло СО-120) в температурном диапазоне α -процесса релаксации.

С помощью измерительной установки [3] во времени при изменении температуры фиксировали напряжение электрических флуктуаций поли-

мера $U(t, T)$ на частоте f и в полосе Δf . Обобщенная зависимость U от времени t при изменении температуры T (флуктограмма полимера) для широкого класса некристаллических полимерных систем имеет максимум в температурном интервале проявления процесса α -релаксации (рисунок). При этом начало проявления молекулярной подвижности на зависимости $U(t, T)$ отражается в виде аномалий U . Целесообразно выделить следующие характерные точки данной флуктограммы: T_∞^Φ — температура, соответствующая началу заметного увеличения $U(t, T)$; $T_{\alpha \min}$ — минимальная температура проявления аномалий зависимости $U(t, T)$; T_{\max}^U — температура максимума интенсивности флуктуаций; $T_{\alpha \max}$ — температура, соответствующая прекращению аномального изменения $U(t, T)$; T_{cp} — средняя температура перехода, равная $T_{cp} = \frac{1}{2} (T_{\alpha \min} + T_{\alpha \max})$.



Зависимость напряжения электрических флуктуаций U (1) от времени t при изменении температуры T (2) в области процесса α -релаксации некристаллических твердых полимеров

При сравнении характеристик флуктограмм с данными других физических методов релаксационной спектрометрии целесообразно обратить внимание на следующее. Наиболее значимыми температурными характеристиками размораживания подвижности сегментов полимера являются T_∞ (температура, соответствующая отсутствию необходимости свободного объема и введенная Ферри [5]

$$T_\infty = T_c - f_c / \beta_v,$$

где β_v — коэффициент удельного объемного теплового расширения, а f_c — доля занятого объема), T_c^* и T_c^c температуры механического и структурного стеклования. В таблицу сведены результаты сравнения характерных температур процесса α -релаксации, полученных электрофлуктуационным методом и другими методами релаксационной спектрометрии.

Сравнительные характеристики * процесса α -релаксации некристаллических твердых полимеров ПВХ, ПС и ПММА

T_c^c **	T_∞	T_∞^Φ	$(T_\infty - T_\infty^\Phi)$	T_{\max}^U	T_{cp}
346 (343–378, 438)	293	281	12	341	338
369 (368, 360–373)	316	303	13	335	368
373 (388, 368–378)	332	322	10	396	388

* В градусах Кельвина.

** В скобках первая цифра — T_c по данным дилатометрии, вторая — справочные данные.

Температура стеклования, определяемая квазистатическим дилатометрическим методом, наиболее близка к температуре структурного стеклования T_c^c , получаемой с помощью уравнения Вильямса — Ландела — Ферри [5]. Разница T_c^c и данных дилатометрии составляет величину не более 3–5 К.

Исходя из полученных данных, T_∞^Φ можно отождествить с температурой T_∞ в уравнении Вильямса — Ландела — Ферри. T_∞^Φ и T_∞ для некристаллических твердых полимеров ПВХ, ПС и ПММА различаются на величину 10–13 К, причем все значения данного показателя, полученные

по флюктуограмме, имеют меньшее значение. Температура T_{\max} (максимума напряжения электрических флюктуаций) соответствует температуре механического стеклования при рассматриваемой частоте, причем этот максимум закономерно сдвигается в область более высоких температур при увеличении частоты измерений. Средняя температура проявления процесса α -релаксации, по данным электрофлюктуационного метода, наиболее близка к T_c (температуре стеклования, оцениваемой по данным дилатометрических измерений) и к справочным [6] данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983, с. 124.
2. Ивановский В. А. В кн.: Процессы релаксации в твердых телах. Воронеж, 1980, с. 162.
3. Зеленев Ю. В., Ивановский В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2136.
4. Зеленев Ю. В., Ивановский В. А., Быков А. А. В кн.: Математические методы для исследования полимеров и биополимеров. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1985, с. 97.
5. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
6. Калинчев Э. Л., Саковцева М. Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 287 с.

Тамбовское высшее военное
авиационное инженерное училище
им. Ф. Э. Дзержинского

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
25.XI.1985

УДК 541.64:542(954+61)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИМИДОВ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д.,
Кыдырбеков С. Л., Кожабекова Т. К., Воробьев В. Д.,
Танунина П. М.

Известно, что полиамиидокислоты, определяющие физико-механические и термоэксплуатационные свойства полииimidов, представляют собой сравнительно нестабильные системы: с течением времени их ММ значительно понижается. Одним из способов стабилизации растворов ПАК является перевод их в соли [1, 2]. Превращение солей в полииimidы обычно осуществляют термической имидизацией [2]. Но существенным недостатком этого способа является уменьшение (хотя и обратимое) молекулярной массы, что отрицательно сказывается на механических свойствах материала на промежуточных стадиях [3].

Нами исследованы возможности получения полииimidов из солей ПАК в более мягких условиях — при температуре 298 и 373 К.

Триэтил-(ТЭА) и трибутиламин (ТБА) после выдерживания в течение 1 сут над окисью алюминия перегоняли при нормальных условиях, использовали пиридин квалификации ч.д.а ПАК на основе диангидрида трициклодецентракарбоновой кислоты (фотоаддукта бензола и малеинового ангидрида) и 4,4'-диаминодифенилосида и их соли получали по методикам [2, 3].

Приведенную вязкость 0,5%-ных растворов форполимеров и полииimidов определяли в ДМФА в вискозиметре Уббелоде при 298 К.

Степень имидизации i находили методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы 1380 см⁻¹; внутренним стандартом служила полоса 1020 см⁻¹ [4].