

*n* и *m* (табл. 1). Значение  $pK_{NH}$  полимера больше, чем у модельного 8-меркаптохинолина, т. е. атом азота в хинолиновом кольце, ответственный за образование донорно-акцепторной связи с ионами металлов — *d*-элементов, у ионита становится более основным. Увеличение основности атома азота можно отнести к эффектам индуктивного влияния связующих метиленовых групп в положении 5 хинолинового кольца.

Концентрационные константы устойчивости определяли из зависимости функции образования  $\bar{n}$  от величины обратного логарифма концентрации свободных лигандов *pR* (рис. 2).

Ход кривых функций образования комплексов ионитов со всеми исследуемыми металлами приближается к значению  $\bar{n}=1$ , что указывает на образование комплексов состава один ион металла на одну хелатную группу. Модельный 8-меркаптохинолин является бидентатным реагентом: его комплексы с ионами  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Pd^{2+}$  отвечают составу 2 : 1. Эти соотношения показывают преимущество сетчатых полимерных сорбентов: каждая группа связывает по одному иону, а низкомолекулярные — в среднем по 0,5. Сравнение констант устойчивости комплексов палладия, меди и цинка с меркаптохинолиновыми группами показывает (табл. 2), что они уменьшаются при переходе от низкомолекулярных к полимерным хелатообразователям. Однако большая разница в устойчивости тиооксигидратных комплексов палладия и меди, меди и цинка сохраняется при переходе к полимерным аналогам. Это свидетельствует о сохранении селективности 8-меркаптохинолина при введении его в сополимеры стирола и ДВБ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ергожин Е. Е., Уткелов Б. А., Сейлханов Т. М. А. с. 1113387 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1984, № 34, с. 68.
2. Уткелов Б. А., Сейлханов Т. М. Синтез и исследование комплексообразующих ионитов. Алма-Ата: Изд-во КазГУ, 1984, с. 44.
3. Уткелов Б. А., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Рафиков С. Р. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 471.
4. Банковский Ю. А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. Рига: Зиннатне, 1978. 488 с.
5. Саладзе К. М., Нопылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплексы). М.: Химия, 1980. 336 с.

Казахский государственный  
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
19.VII.1985

УДК 541.64:539.3

## О НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ МЕХАНИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ПОЛИМЕРАХ

Перепечко И. И., Данилов В. А.

Основными параметрами, характеризующими акустические (динамические механические) свойства полимеров, являются компоненты комплексных модулей упругости, например комплексного модуля Юнга  $E^* = E' + iE''$  ( $E'$  — динамический модуль Юнга;  $E''$  — модуль потерь; их отношение  $E''/E' = \tan \delta$  — тангенс угла механических потерь). Из динамических механических или из прямых акустических измерений часто находят скорость звука в полимере [1]. Следует отметить, что с экспериментальной точки зрения указанные выше параметры не равнозначны. Измерения коэффициента механических потерь всегда сопряжены с большими трудностями и с большими погрешностями. В ряде случаев, например в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, пики механических потерь или пики поглощения вообще не могут быть измерены из-за высокого уровня потерь. Так, в методе вы-

нужденных резонансных колебаний консольно закрепленного образца принципиально невозможно измерение  $\operatorname{tg} \delta$ , если он  $>0,8$  [2]. В то же время даже в случае большого поглощения удается измерить динамический модуль или скорость звука.

Между тем экспериментальные данные, полученные самыми различными методами акустической спектроскопии, в которых отсутствуют результаты измерений механических потерь, не позволяют получить информацию о положении максимумов механических потерь, об изменении интенсивности потерь в зависимости от химического строения или других параметров (плотности пространственной сетки, степени кристалличности, концентрации пластификатора, степени наполнения и т. д.).

Существует возможность на основе измерения одного лишь действительного компонента комплексного модуля упругости, пользуясь методом приведенных переменных и принципом Вильямса — Ландела — Ферри, рассчитать параметры, которые характеризуют механические потери [3]. Однако этот трудоемкий метод требует измерений в широком диапазоне частот и страдает большими неточностями, обусловленными как погрешностями измерений, так и известными допущениями, лежащими в основе этого метода.

Между тем по экспериментальной зависимости скорости звука от температуры можно построить температурную зависимость некоторого параметра  $\beta$ , который изменяется симбатно с  $E''$  или  $\operatorname{tg} \delta$ .

К настоящему времени хорошо известно, что скорость звука в полимерах линейно зависит от температуры и эта зависимость испытывает излом при тех температурах, при которых изменяется температурный коэффициент скорости звука. Типичным примером изменения температурного коэффициента скорости звука в области, где наблюдается максимум механических потерь, может служить идеализированная картина, приведенная на рис. 1. Ранее было показано [1], что по величине  $\beta_i = \Delta C_i / \Delta T_i$ , можно судить об интенсивности молекулярного движения, а значит и об интенсивности механических потерь.

В связи с этим была предпринята попытка на основании измерения скорости звука рассчитать температурную зависимость параметров  $\beta_i = |\Delta C_i / \Delta T_i|$  и  $\alpha_i = |\Delta C_i / \Delta T_i| C_{0i}^{-1}$  и сопоставить их с температурными зависимостями  $E''$  и  $\operatorname{tg} \delta$ .

Экспериментальные результаты были получены методом вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного образца на установке, описанной в работе [1], но затем существенно модернизированной [4]. В процессе измерений определяли низкочастотную скорость звука  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$ . По результатам измерений вычисляли компоненты комплексного модуля Юнга  $E' = E' + iE''$ , где  $E' = \rho C^2$  и  $E'' = \operatorname{tg} \delta E'$ .

Исследовали эпоксидную смолу ЭД-16, отверженную полибутокситантанфосфороксном ПОФТ-3.

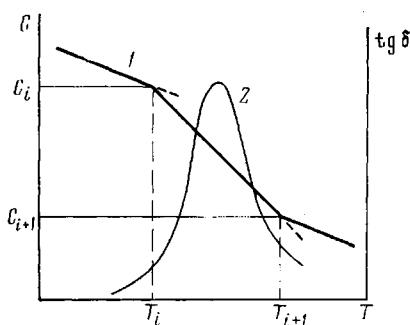


Рис. 1. Общий вид температурной зависимости скорости звука  $C$  (1) и  $\operatorname{tg} \delta$  (2) в полимерах

Результаты измерений  $C=f(T)$  и  $\operatorname{tg} \delta=f(T)$  приведены на рис. 2. По графику  $C=f(T)$  были рассчитаны температурные зависимости параметров  $\beta_i$  и  $\alpha_i$ . Оказалось, что параметр  $\beta_i$  в зависимости от температуры проходит через максимумы в тех же точках, что и  $E''$ . Результаты такого сопоставления для ЭД-16 приведены на рис. 3. Видно, что если заменить ломаную линию  $\beta_i = \beta_i = f(T)$  некой усредненной линией, то получим температурную зависимость некоторой характеристики механических потерь. Эта температурная зависимость обладает следующей особенностью: максимумы величины  $\beta_i = f(T)$  наблюдаются при тех же температурах, что и

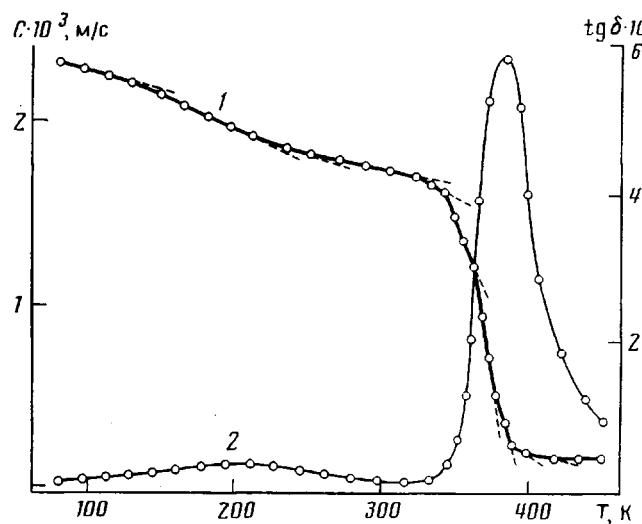


Рис. 2. Температурные зависимости  $C$  (1) и  $\operatorname{tg} \delta$  (2) для эпоксидной смолы ЭД-16

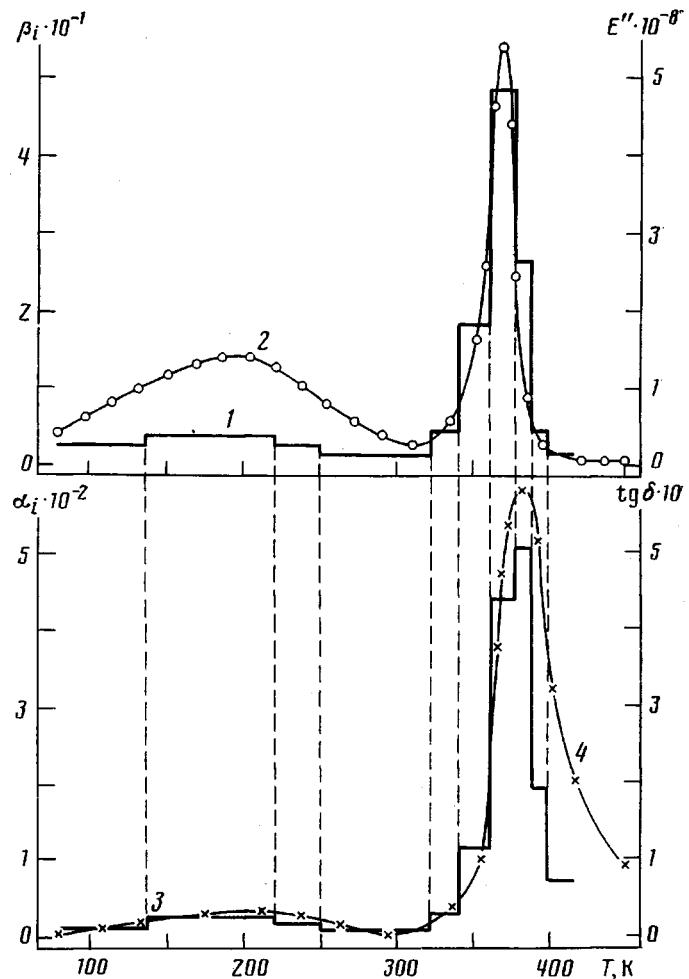


Рис. 3. Температурные зависимости параметра  $\beta_i$  (1) и модуля потерь  $E''$  (2), а также параметра  $\alpha_i$  (3) и  $\operatorname{tg} \delta$  (4) для эпоксидной смолы ЭД-16

максимумы на зависимости  $E''=f(T)$ . Это относится как к низкотемпературному пику, так и к пику, расположенному в главной релаксационной области. Помимо этого график зависимости  $\beta_i=f(T)$  позволяет наблюдать тонкую структуру механических потерь в области стеклования [5]. На зависимости  $\beta_i=f(T)$  хорошо видно, что в области стеклования имеются две ступеньки, соответствующие суперпозиции двух релаксационных процессов.

При сопоставлении температурной зависимости параметра  $\alpha_i$  с зависимостями  $E''=f(T)$  и  $\operatorname{tg} \delta=f(T)$  оказалось, что она изменяется симбатно с зависимостью  $\operatorname{tg} \delta=f(T)$  и имеет максимумы, расположенные при тех же температурах, что и максимумы  $\operatorname{tg} \delta$ . Таким образом, использование зависимостей  $\beta_i=f(T)$ ,  $\alpha_i=f(T)$  позволяет получить некую зависимость относительного изменения механических потерь от температуры. Особенности этих параметров заключаются в том, что они находятся на основании измерения чисто упругих свойств полимеров.

Конечно, замена  $E''$  или  $\operatorname{tg} \delta$  параметрами  $\beta_i$  или  $\alpha_i$  приводит к потере некоторой информации, связанной со значением абсолютной величины механических потерь и тонкими особенностями спектра. Однако во многих задачах акустической спектроскопии нет необходимости в знании абсолютных значений коэффициента поглощения,  $\operatorname{tg} \delta$  или  $E''$ , а важно знать, как они изменяются в зависимости от состава или строения материала. В этих случаях использование указанных параметров при отсутствии истинных величин  $E''$  и  $\operatorname{tg} \delta$  может принести значительную пользу. Кроме того, зависимости  $\beta_i=f(T)$  и  $\alpha_i=f(T)$  можно использовать при определении температур релаксационных максимумов. Возможность определения характеристик механических потерь по температурной зависимости скорости звука фактически экспериментально подтверждает известное соотношение Крамерса — Кронига для обобщенной восприимчивости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
2. Horio M., Onogi S., Namamoto K. J. Appl. Phys., 1951, v. 22, № 7, p. 966.
3. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3701.
4. Перепечко И. И., Данилов В. А. В кн.: Тез. V Всесоюз. конф. «Методика и техника ультразвуковой спектроскопии». Вильнюс, 1984, с. 29.
5. Перепечко И. И., Старцев О. В. Акустич. журн., 1976, т. 22, № 5, с. 749.

Московский автомеханический институт

Поступила в редакцию:  
6.VIII.1985

УДК 541.64:532.72

## О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Эскин В. Е.

В последнее время вновь возрос интерес к влиянию сил притяжения и отталкивания, действующих между макромолекулами, на свойства растворов полимеров [1—3]. На аналогичном подходе основывалось наше исследование «аномального» поведения кривых  $\mathcal{H}/I=f(c)$  светорассеяния растворов полимеров ( $c$  — концентрация;  $\mathcal{H}$  — оптическая постоянная раствора;  $I$  — избыточная интенсивность его рассеяния) в области достаточно малых концентраций  $c < c_0$ , где  $c \approx 100 M^{-1} g^2/cm^3 \cdot \text{моль}$ ;  $M$  — молекулярная масса полимера [4—6]. Настоящая публикация посвящена существенному аспекту, ускользнувшему от внимания авторов в ряде работ, где в нескольких  $\theta$ -растворителях было получено для данного полимера одинаковое значение характеристической вязкости  $[\eta]_0$  [7].