

7. Е. С. Коутан, Trans. Faraday Soc., Disc., 1951, № 10, 163.
8. А. Д. Степухович, Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966, стр. 341.
9. А. П. Титов, И. А. Лившиц, Ж. общ. химии, 29, 1605, 1959.
10. S. Basu, J. Nath, S. R. Ralit, Proc. Roy. Soc., 202, 485, 1950.

УДК 546.23.01 : 53

О ПЕРЕХОДЕ СЕЛЕНА В ВЯЗКО-ТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ

Х. М. Халилов, Б. Б. Кулгев

Возросший интерес к механическим свойствам аморфного селена связан с его широким применением в электрографии, производстве фотоэлементов и люминофоров.

Результаты измерения температурной и временной зависимости деформации дают возможность получать спределенные сведения о переходе

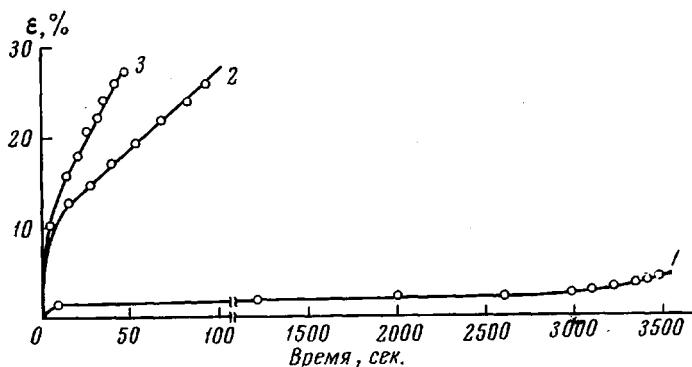


Рис. 1. Временная зависимость деформации аморфного селена при температурах ($\sigma = \text{const}$): 1 — 31; 2 — 40 и 3 — 48°

и полимерных веществ в вязко-текучее состояние и определять их температуры текучести [1—2].

Исходя из этих соображений, нами был исследован процесс перехода аморфного селена в вязко-текучее состояние в зависимости от режима деформации, температуры и концентрации в нем примесей фосфора и серы. Исследования проводили под действием постоянного напряжения [3]. Образцы селена готовили в виде нитей, диаметром 0,10—0,20 мм, которые получали из расплава в вакууме. Аморфную структуру нитей контролировали рентгенографическим методом.

Результаты, полученные при изучении временной зависимости деформации аморфного селена при различных температурах, приведены на рис. 1. Изотермы 1—3 были построены по данным, полученным при постоянном напряжении, равном 0,25 кГ/мм². Как видно из рисунка, с увеличением температуры сокращается время, требуемое для появления вязко-текучего состояния селена. В вязко-текучем состоянии деформация селена происходит с постоянной скоростью, что дает возможность применить закон Ньютона, и значение коэффициента вязкости остается постоянным [4].

Примеси различных веществ оказывают значительное влияние на временную зависимость деформации селена. Время, требуемое для перехода селена в вязко-текучее состояние, заметно возрастает с увеличением содержания в нем примеси фосфора (рис. 2). Чем больше содержание фос-

фора в селене, тем позже наступает переход в вязко-текущее состояние, тем меньше деформация и тем выше температура стеклования [5]. Указанные явления связаны с участием атомов фосфора в спшивании цепей селена, что приводит к возрастанию вязкости [6]. Среднее значение длины цепи селена, найденное из данных по вязкости, показало, что оно

линейно возрастает (\sim от 7400 до 10 900 атомов) с увеличением содержания примеси фосфора (до 0,6%).

При введении в селен примесей серы имеет место обратное явление и резко ускоряется переход в вязко-текущее состояние (рис. 3).

Как наши наблюдения, так и применение соответствующей формулы [7] к системе Se — S показали, что температура стеклования селена снижается при

Рис. 2. Влияние примеси фосфора на временную зависимость деформации аморфного селена (при 40°):

1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,4 и 4 — 0,6% фосфора

введении примеси серы. В данном случае, чередующиеся местами звенья селена и серы образуют сложные цепочки, средние длины которых все же меньше, чем средние длины цепочек чистого селена.

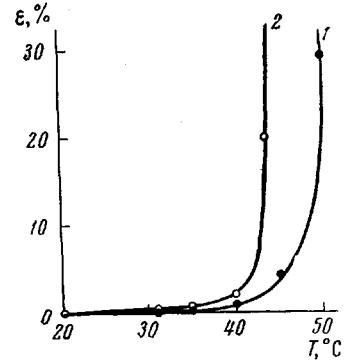
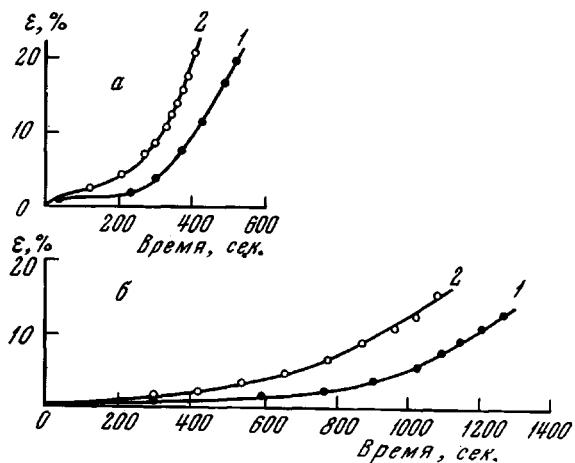


Рис. 3. Влияние примеси серы на временную зависимость деформации аморфного селена (при 40°):

1 — чистый селен; а: 2 — Se + 0,1% серы ($P = 1,15 \text{ кГ/мм}^2$); б: 2 — Se + 0,5% серы ($P = 0,34 \text{ кГ/мм}^2$)

Рис. 4. Температурная зависимость деформации аморфного селена при различных временах действия напряжения: 1 — 5; 2 — 10 мин.

Исследование зависимости деформации селена от температуры (рис. 4) позволило определить температуру текучести.

Из кривых рисунка видно, что при возрастании температуры до $\sim 30^\circ$ не наблюдается заметного изменения деформации селена. Начиная с $\sim 30^\circ$ происходит небольшая деформация, которая медленно растет с повышением температуры до $\sim 40^\circ$. Наличие небольшой деформации при $30\text{--}31^\circ$ обусловлено окончательным переходом селена в стеклообразное состояние. Резкое же возрастание деформации выше температур $40\text{--}50^\circ$ связано с переходом селена в вязко-текущее состояние.

Отсюда среднее значение температуры текучести селена можно считать равной 45°.

Из рис. 4 далее видно, что значения температуры текучести селена при различных временах действия (растягивающей) силы различны.

Таким образом, исследование температурной зависимости деформации селена позволило определить температуру текучести, которую не удавалось оценить посредством измерения других его свойств [8—10].

Выводы

1. Определена температура текучести аморфного селена методом изучения зависимости деформации от температуры.

2. Показано, что переход аморфного селена в вязко-текучее состояние зависит не только от структуры самого селена, но и от природы введенной примеси и режима деформации.

Институт физики
АН АзербССР

Поступила в редакцию
25 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1960.
2. Т. И. Соловова, Диссертация, 1963.
3. С. Н. Журков, Э. В. Томашевский, Ж. техн. физ., 25, 66, 1955.
4. Х. М. Халилов, Б. Б. Кулев, Физика твердого тела, 7, 2847, 1965.
5. Б. Б. Кулев, С. А. Абасов, Х. М. Халилов, Физика твердого тела, 7, 1860, 1965.
6. Kh. M. Khalilov, B. B. Kuliev, F. A. Gambarov, Physica Status Solidi, 26, K 113, 1968.
7. A. V. Tobolsky, G. N. Owen, A. Eisenberg, J. Colloid Sci., 17, 787, 1962.
8. С. У. Джалилов, Сб. Научн. конференции молодых ученых и аспирантов АН АзербССР, сер. физ.-техн. и мат. наук, Баку, 1966.
9. К. К. Мамедов, И. Г. Керимов, М. И. Мехтиев, М. И. Велиев, Сб. Химическая связь в полупроводниках и термодинамика, изд-во «Наука и техника», 1966, стр. 174.
10. Х. М. Халилов, К. И. Рзаев, Изв. АН АзербССР, сер. физ.-техн. и мат. наук, 1966, № 3, 71.

УДК 66.095.26 : 678.674

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β,β -ДИМЕТИЛ- β -ПРОПИОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ю. Н. Сазанов, Н. А. Глухов, М. М. Котон

Как было показано в предыдущей работе [1], β,β -диметил- β -пропиолактон (ДМПЛ) в присутствии катализаторов основного характера полимеризуется очень медленно и дает полимер невысокого молекулярного веса. Было высказано предположение, что на ход процесса влияет повышение электрофильности β -углеродного атома, обусловленное наличием метильных заместителей. Можно было ожидать, что использование кислых катализаторов для полимеризации указанного мономера приведет к ускорению процесса, тем более, уже известно [2], что полимеризационная активность β -лактонов возрастает при переходе от а- к β -алкильным заместителям.

С целью выяснения влияния кислых катализаторов проведена полимеризация ДМПЛ в присутствии гексафторфенилдиазонийфосфата, а также таких катализаторов, как PF_5 , PCl_5 , P_2O_5 и AlCl_3 .