

Полноту отверждения контролировали по изменению количества экстрагируемой части, а также термомеханическим методом. Динамический модуль Юнга E' измеряли резонансным методом [2] на частотах 350—50 гц, в интервале температур $-135 - +160^\circ$. Экспериментальный разброс при измерении не превышал 1—2%.

Из рисунка видно, что в стеклообразном состоянии наибольший динамический модуль имеет полимер ЭД-Л, у которого степень сшивки была наименьшей. Наименьший по абсолютной величине модуль в стеклообразном состоянии имеет полимер ЭД-5, который характеризуется наибольшей густотой сетки.

Интересно отметить, что T_c исследованных полимеров ЭД-Л, ЭД-6 и ЭД-5 соответственно равны 66, 95, 149° , т. е. возрастают с повышением концентрации эпоксигрупп.

Аналогичный эффект был обнаружен в эпихлоргидриновом полимере Э-181 с различным содержанием эпоксигрупп.

По-видимому, возрастание динамического модуля в стеклообразном состоянии с уменьшением степени сшивки объясняется тем, что в стеклообразном состоянии поперечные сшивки препятствуют уменьшению расстояния между кинетическими элементами соседних цепей, уменьшая тем самым эффективность межмолекулярного взаимодействия. В высокоэластическом состоянии, где кинетические элементы соседних цепей имеют большую подвижность, поперечные сшивки препятствуют удалению соседних цепей друг от друга, повышая эффективность межмолекулярного взаимодействия, что и приводит к возрастанию модуля упругости с ростом степени сшивки.

Поступило в редакцию
31 V 1968

И. И. Перепечко, Л. И. Трепежова,
Л. А. Бодрова

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
2. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Пласт. массы, 1967, № 7, 56.

УДК 678.01:53:678.84

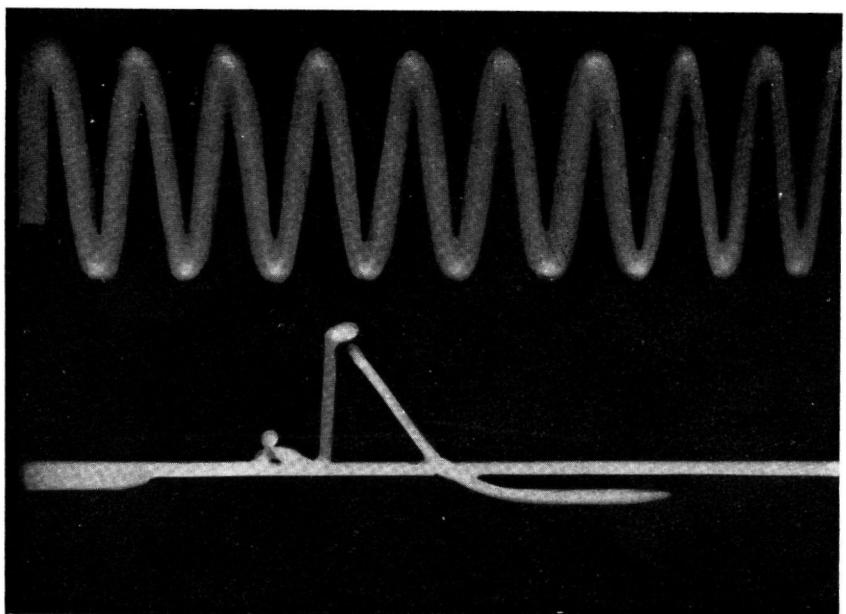
ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДАХ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИГЕТЕРОСИЛОКСАНОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Появление пьезоэлектрических свойств у ряда полимеров связывается с наличием асимметрической структуры мономерного звена, обладающего определенным дипольным моментом [1—3].

Ориентация этих диполей в электрическом поле или при механических нагрузках приводит к возникновению электрической поляризации типа электретной [4, 5]. Нами обнаружено, что гетеросилоксановые полимеры, содержащие в силоксановой цепи атомы бора, железа, бериллия, алюминия и других элементов обладают значительным пьезоэлектронным эффектом.

Последний наблюдался при деформации образцов полимеров, изготовленных в виде столбиков диаметром 9,5 мм и высотой 16 мм, в результате удара падающего шарика.

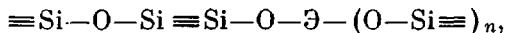


Осциллограмма напряжения, полученная для образца полибордиметилсиликсана с отношением $B : Si = 1 : 4$. Развертка эталона: $f = 1000$ гц; амплитуда 200 мв

Возникающий заряд регистрировали на экране двухлучевого осциллографа СИ-7, при этом максимальное значение исследуемого сигнала наблюдали при разгружении образца после отскока шара (рисунок).

Интересно отметить, что механические смеси полидиметилсилоксана с соединениями бора, железа, алюминия и бериллия, моделирующие состав элементосилоксановых полимеров, не проявляют пьезоэлектрических свойств.

Наличие пьезоэлектретного эффекта в полигетеросилоксанах связано, вероятно, с межмолекулярной делокализацией неподеленных электронных пар кислорода на вакантные орбиты гетероатома по схеме:



где $n = 1,2$; $\mathcal{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Be}$

Поступило редакцию
9 VII 1968

И. Я. Поддубный, Л. А. Митрофанов,
В. Ф. Евдокимов

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Коcharян, Х. Б. Пачаджян, Докл. АН АрмССР, 36, 277, 1963.
2. Н. М. Коcharян, Х. Б. Пачаджян, Ш. А. Мхитарян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 217, 1966.
3. Н. Н. Сирота, М. И. Данилевич, А. Г. Сирота, В. П. Шиманская, Докл. АН БССР, 2, 413, 1958.
4. В. Е. Гуль, Г. А. Лущейкин, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 149, 302, 1963.
5. Г. А. Лущейкин, В. Е. Гуль, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 25, 334, 1963.

УДК 678.01:54

МОДЕЛИ КАТАЛАЗЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Использование метода моделирования для изучения катализаторов, действие которых основывается на принципах ферментативных систем, является продуктивным прежде всего потому, что такие искусственные системы, будучи относительно несложного строения, доступны для подробного физико-химического изучения. Нами в качестве моделируемого ферmenta была выбрана каталаза — фермент, обладающий высокой биокатализической активностью в реакции разложения перекиси водорода, строение катализитического центра которого известно [1]. Низкомолекулярной моделью каталазы являлись комплексы трехвалентного железа (Fe^{3+}) с этилендиамином (ЭДА), триэтилентетрамином (ТЭТА) и бутиламином (БА).

Высокомолекулярными моделями каталазы служили комплекс Fe^{3+} с полиэтиленимином (ПЭИ), а также смешанные комплексы некоторых водорастворимых полимеров полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМК) кислот и др. с Fe^{3+} и ЭДА, ТЭТА и БА. Реакцию разложения H_2O_2 изучали в условиях гомогенного катализа в водном растворе при 21° . Скорость реакции измеряли манометрически по выделению O_2 . Установлено, что высокомолекулярные катализаторы на основе ПАК, ПМК, Fe^{3+} , ЭДА и ТЭТА, а также ПЭИ и Fe^{3+} существенно эффектив-