

ных элементов надмолекулярной структуры пленок, полученных при использовании кольцевых фильтер [2], может быть объяснено тем, что в этом случае помимо растяжения расплава осуществляется еще и небольшое раздутие формируемой трубчатой пленки. При этом расплав деформируется как в направлении формования пленки, так и в направлении, нормальному к нему. Максимальная скорость роста трехмерного сферолита (или его реликта) будет при этом нормальна к толщине пленки. Этот факт, а также наличие сложного поля температурных градиентов может в принципе привести к спиральному росту ламелей.

Выводы

1. В связи с тем, что элементарным актом радиального роста сферолита является процесс складывания макромолекулярной цепи, скорость роста сферолита в направлении действия внешнего, растягивающего расплав усилия должна быть минимальна. Именно эта причина приводит, вероятно, к тому, что в технических волокнах и пленках, получаемых при значительной фильтрной вытяжке, наблюдаются сплюснутые сферолиты или ламелли, ориентированные своими наибольшими осями нормально к направлению растяжения кристаллизующегося расплава.

2. Получено соотношение, связывающее степень сплюснутости сферолитов с параметрами внешнего механического поля.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Aggarwal, O. I. Sweeting, Chem. Revs, 57, 665, 1957.
2. S. L. Aggarwal, O. I. Sweeting, G. P. Tilley, J. Appl. Polymer Sci., 1, 91, 1959.
3. M. Compostella, A. Coen, F. B. Bertinotti, Angew. Chem., 74, 618, 1962.
4. R. I. Samuels, J. Polymer Sci., A3, 1741, 1965.
5. Ф. Х. Джайл. Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», гл. 7, разд. 7, 1968.
6. Т. И. Волков, Г. С. Фаршян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 108, 1969.
7. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, К. А. Гаспарян, С. Я. Френкель, Труды 15 научной конференции ИВС АН СССР, изд-во «Наука», 1969.
8. L. Mandelkern, N. L. Jain, H. Kim, J. Polymer Sci., 6, A-2, 165, 1968.

УДК 678.01:53:678.86

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИФЕНИЛЕНТИОЭФИРА

A. Я. Гельфман, Р. Г. Дузан

Вопрос о влиянии молекулярного веса полупроводниковых полимеров на их электропроводность в настоящее время не имеет однозначного ответа.

В некоторых работах [1—3] высказывалось предположение о том, что увеличение молекулярного веса таких полимеров, обладающих электронной (дырочной) проводимостью, должно способствовать передвижению зарядов вдоль цепи, так как в этом случае уменьшается количество межмолекулярных барьеров, препятствующих их продвижению.

В одной из предыдущих работ [4] было показано, что изменение молекулярного веса образцов поливинилового спирта (полимера с водородными связями) на порядок не влияет на электропроводность и ее энергию активации. В данной работе исследовано влияние длины цепи полифенилентиоэфира на его электропроводность. В цепь сопряжения макромолекулы этого полимера с элементарным звеном $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-$ введен серный мостик.

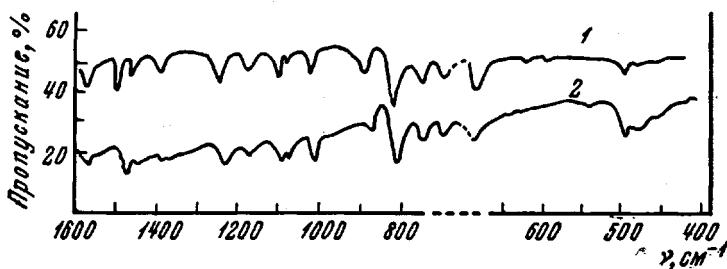


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полифенилентиоэфира для высокомолекулярного (1) и низкомолекулярного (2) полимеров

Прерывание цепи сопряженных связей в полимерах по разному сказывается на изменении электропроводности и ее энергии активации. В полизинах и в полиазофениленах метиленовый мостик вызывает увеличение электропроводности и уменьшение энергии активации [5], что объясняют улучшением способности полимера образовывать упорядоченные структуры из-за гибкости макромолекул.

Серные и кислородные мостики, введенные в цепь сопряжения и до некоторой степени сохраняющие его [6, 7], понижают электропроводность и увеличивают ее энергию активации, что объясняют особенностями строения макромолекул [8]. Интересно было проследить влияние длины цепи с гетероатомом в цепи сопряжения на электропроводность полимера и ее энергию активации.

Метод получения указанного полимера, описанный в [9], основан на реакции поликонденсации парарадихлорбензола, безводного карбоната натрия и серы.

Известно, что от условий проведения поликонденсации зависит средний молекулярный вес получаемого полимера. Изменяя соотношения исходных компонентов, можно получить образцы полимера с различным молекулярным весом [10]. Из образцов, полученных поликонденсацией взятых в эквивалентном соотношении исходных

Таблица 1

Результаты элементарного анализа для высокомолекулярного и низкомолекулярного полимеров

Вид образца	Содержание в %			
	C	H	S	Cl
ВМ полимер	65,04±0,55	4,32±0,11	30,25±0,10	0,43±0,02
НМ полимер	66,91±0,09	1,38±0,04	29,97±0,13	1,92±0,02
По стехиометрии	66,66	3,61	29,63	—

веществ, была выделена фракция полимера с молекулярным весом 80 000 (ВМ полимер). При избытке парарадихлорбензола в 3 раза по отношению к расчетному были получены образцы с низкомолекулярной фракцией — 18 000 (НМ полимер).

Молекулярный вес определяли по содержанию концевых групп, исходя из результатов элементарного анализа, данные которого приведены в табл. 1.

В ИК-спектрах поглощения было обнаружено, что оба полимера имеют одинаковые полосы поглощения: полосы, характерные для бензольного кольца (1580, 1490,

1450 см^{-1}), слабую полосу C — Cl (745 см^{-1}), которая, очевидно, обусловлена концевыми группами. Слабая полоса S — S (480 см^{-1}) свидетельствует о том, что в полимере частично имеются дисульфидные группировки. Полосу C — S (680 см^{-1}) можно рассматривать как доказательство образования полимера предполагаемой структуры (рис. 1) [11].

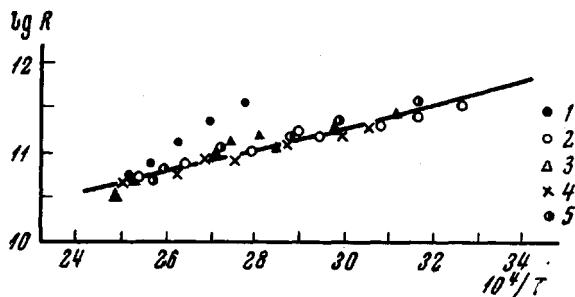


Рис. 2. Зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры для низкомолекулярного образца; 1—5 — номера циклов

Определение электропроводности полимера и ее температурной зависимости проводили по ранее описанной методике [4]. Было обнаружено, что сопротивление экспоненциально зависит от температуры, что характерно для органических полупроводников [12] (рис. 2). Представленная на рисунке зависимость снята для низкомолекулярного полимера.

Измерения проводили до температур размягчения полимеров — 95—100° — для высокомолекулярного и 55—60° — для низкомолекулярного образцов. Для каждого из образцов проводили несколько параллельных измерений, на основании которых строили графики температурной зависимости сопротивления и определяли электропроводность и ее энергию активации.

Определение достоверной разницы между средними арифметическими значениями удельной электропроводности ($\sigma_{25^\circ \text{C}}$) и ее энергии активации (ΔE) было проведено по известным методам статистики [13]. Все результаты статистической обработки данных эксперимента сведены в табл. 2,

Таблица 2

Результаты статистической обработки логарифма удельной электропроводности и энергии активации ее для высоко- и низкомолекулярного полимера

Вид образца	$\bar{\lg} \sigma_{25^\circ \text{C}}, \text{ом}\cdot\text{см}$	$S^2 \lg \sigma_{25^\circ \text{C}}$	$S \bar{x} \lg \sigma_{25^\circ}$	$t_{\text{эксп}}/f = 10$	$t_{\text{табл}}/f = 10$	$\bar{\Delta E}, \text{эв}$	$S^2 \Delta E$	$S \bar{x} \Delta E$	$t_{\text{эксп}}/f = 10$	$t_{\text{табл}}/f = 10$
ВМ полимер	-13,2042	0,277	0,183	1,81	4,59	0,45	0,003	0,028	1,81	4,59
НМ полимер	-12,9115	0,241	0,220			0,52	0,004	0,028		

П р и м е ч а н и е. S^2 — квадрат среднеквадратичной ошибки среднего; S — среднеквадратичная ошибка среднего; t — фактор, по которому определяют достоверность разницы между отдельными величинами; f — число степеней свободы, равное числу параллельных опытов без единицы ($n - 1$).

из которой видно, что сравнение полученных результатов по фактору t показало отсутствие статистически значимого различия между указанными величинами параллельных опытов при уровне значимости 0,05. Вероятно, можно сделать вывод, что либо действительно нет разницы между этими характеристиками ВМ и НМ образцов полимера, либо она есть, но меньшая, чем можно было обнаружить нашими экспериментами.

На основании исследований можно считать, что для данного полимера не наблюдается увеличения электропроводности с ростом молекулярного веса и не обнаруживается влияния его на энергию активации.

Заслуживает внимания тот факт, что у данного полимера при сравнительно большом сопротивлении наблюдается малая энергия активации, т. е. для полифенилентиоэфира не наблюдается «компенсационного эффекта», обнаруженного у органических полупроводников [14, 15].

Выводы

Получены образцы полифенилентиоэфира, отличающиеся по величине молекулярного веса в 4 раза и определены их удельная электропроводность и энергия активации. Показано, что как низкомолекулярный, так и высокомолекулярный образцы полимеров имеют одинаковую электропроводность при комнатной температуре и энергию активации электропроводности.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт моноокристаллов

Поступила в редакцию
30 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 196.
2. А. А. Берлин, Хим. пром-сть, 1960, № 5, 375.
3. В. А. Каргин, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. С. Полак, Б. Э. Давыдов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 507, 1960.
4. А. Я. Гельфман, Р. Г. Лузан, Л. Н. Веселовская, И. И. Николаева, Техническая и экономическая информация. Пром-сть хим. реактивов. Электрофизические свойства полимеров. изд-во ИРЕА, вып. 2 (8), 1965.
5. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Б. И. Лиогонький, А. М. Рубинштейн, Докл. АН СССР, 143, 1355, 1962.
6. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, А. Д. Гофман, Ж. органич. химии, 27, 758, 1957.
7. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, Р. С. Попова, Реакционная способность органических соединений. Тарту, т. 1, 1964, стр. 20.
8. А. В. Топчиев, В. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 147, 645, 1962.
9. R. Lenz, W. Carrington, C. Handlivist, J. Polymer Sci., 41, 333, 1959.
10. Т. Цурута, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 143.
13. Н. П. Комаръ, Ж. аналит. химии, 7, 325, 1952.
14. В. Л. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, Докл. АН СССР, 135, 1450, 1960.
15. А. Я. Гельфман, Р. Г. Лузан, Докл. АН СССР, 168, 137, 1966.

УДК 678.01:53:678.84

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ

М. Ш. Ягфаров, З. Г. Гизатуллина, В. С. Ионкин

Своеобразие физических свойств полиорганосилоксанов (ПОС) (таких, например, как высокая сжимаемость, незначительная зависимость вязкости от температуры, низкие величины поверхностного натяжения и т. д.) определяется особенностями строения этих полимеров. Однако несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению структуры ПОС, в настоящее время единое мнение в этом вопросе еще не достигнуто. Некоторые исследователи приписывают молекулам ПОС спирале-