

Термогравиметрическая кривая полимера с $M=108\ 000$ (рисунок) показывает, что этот полимер недостаточно термостабилен, причиной чего является, видимо, наличие углеводородной цепи в его звеньях.

Рентгенографические исследования полимеров показали, что они имеют аморфную структуру.

Получение полимера на основе метилфенилвинилхлорсилана. К полученному обычным путем 1,4-дилитий-1,4-дигидронафталину (из 20 г нафталина и 4 г лития [7]) добавляли 56,6 г метилфенилвинилхлорсилана при -5° , реакционную смесь встряхивали 3 часа при комнатной температуре, разлагали водой, экстрагировали эфиром, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили CaCl_2 . После отгонки растворителя и непрореагировавшего нафталина оставалась неперегоняющаяся вязкая масса, которую промывали ацетоном для удаления остатков нафталина. Получали желтый порошок, переосаждением которого из бензольно-метанольной смеси выделяли две фракции с $M=10\ 000$ и $108\ 000$, элементный анализ которых соответствовал элементному составу звена полимера.

Найдено, %: С 77,74, 77,80; Si 13,28, 13,51; Н 7,85, 7,48. Вычислено, %: С 78,14; Si 13,31; Н 7,15.

Синтез полимера на основе диметилвицилхлорсилана проводили по вышеуказанной методике. Фракционирование из бензольно-метанольной смеси в этом случае не происходило, $M=97\ 000$.

Найдено, %: С 72,05, 72,18; Si 18,15, 18,86; Н 8,82, 8,65. Вычислено, %: С 72,46; Si 18,82; Н 8,71.

Полученные полимеры представляют собою хорошо растворимые в большинстве органических растворителей желтые порошки с температурами размягчения 170–175 и 122–126° ($R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_6\text{H}_5$ и $R=R'=\text{CH}_3$).

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10. В спектрах полимеров обнаружены полосы поглощения, характерные для групп $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ при 1260 и 1430 cm^{-1} соответственно, а также полосы поглощения, характерные для нафталинового ядра при 1600, 780 и 1520 cm^{-1} .

Молекулярные веса определяли методом седиментационно-диффузионного анализа в ИВС АН СССР.

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию
22 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Ногайдели, Р. Ш. Ткешелашвили, Н. И. Чобаниани, Ж. общ. химии, 43, 106, 1973.
2. А. И. Ногайдели, Р. Ш. Ткешелашвили, Н. И. Чобаниани, Ж. общ. химии, 43, 1997, 1973.
3. К. Марвел, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7–8, 130.
4. М. Шварц, Химия и технол. полимеров, 1965, № 3, 39.
5. Пат. США 2181771, 1939.
6. N. D. Scott, I. F. Walker, V. L. Hansley, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2442, 1936.
7. Р. Ш. Ткешелашвили, К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Изв. АН СССР, серия, химич., 1965, 1396.

УДК 541.64 : 539.2

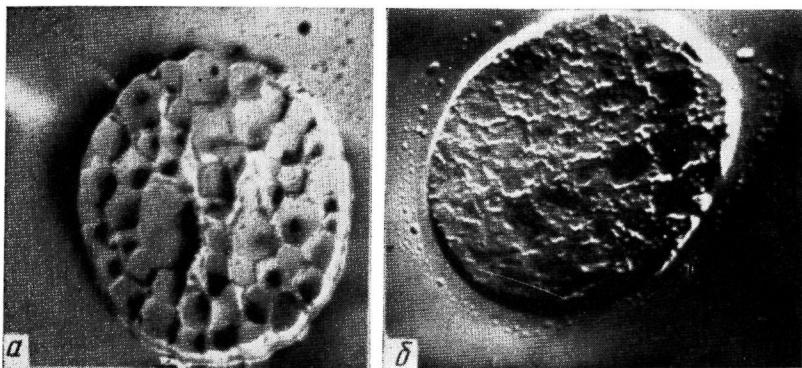
О МИКРОДЕФЕКТАХ ВБЛИЗИ КРАЯ ПЛЕНКИ НАИРИТА НП

П. М. Горбунов

Наирит НП представляет собой сложный по своей микроструктуре хлоропреновый каучукоподобный полимер — диэлектрик, удобный для исследования (моделирования) явлений далекого эффективного взаимодействия между микродефектами (микропорами) в диэлектрических материалах [1–3].

В работах [3] показано, что поверхности разрывов сплошности многих материалов эффективно влияют на их микроструктуру в области до 2000 Å, а в работе [1] — до 40 мкм. В недавней работе [4] теоретически обосновано существование электрических зарядов, концентрирующихся как вокруг «изолированных» пор, так и на краевых поверхностях исследуемых материалов с упорядоченной структурой в виде ионных кристаллов.

К статье В. Д. Енальева и др., к стр. 129



Электронно-микроскопические фотографии каучуковых частиц УПС, полученного привитой сополимеризацией (а) и смещением стирольных растворов каучука и ПС с последующей дополимеризацией (б). Увеличение 13 000 (а) и 6000 (б)

К статье П. М. Горбунова, к стр. 147



Фотографии микродефектов, сформировавшихся в пленках со сложной формой края (а) и при условиях, когда ровная граница края пленки находилась под углом 90° к направлению действия электрического поля (б)

В связи с этим нами исследовано влияние краевой поверхности пленки наирита НП в электрическом поле и ее формы на микроструктуру наирита НП. При этом обнаружено, что форма и положение нормали к поверхности края пленки в электрическом поле существенно влияют на характер пространственного распределения и вид микродефектов, образующихся в образце.

Цель настоящей работы — исследование особенностей такого влияния.

Способы приготовления образцов и экспериментального исследования описаны в работах [1, 2]. Образцы выдерживали в электрическом поле напряженностью 9 кв/см при 295° К в течение 10 час.

На рисунке представлены фотографии микродефектов, сформировавшихся в образце под действием внешнего электрического поля (см. вклейку к стр. 129).

На фотографии, *a* видна проекция граничной поверхности сплошной среды на краю пленки наирита НП с особенностями в виде остроконечного пика и кривых различной формы и кривизны. Видно, что микропоры располагаются рядами вдоль эквипотенциальных линий, отстоящих друг от друга на некотором расстоянии. Вблизи края пленки поры локализованы на эквипотенциальной линии, форма которой соответствует контуру этого края. Следующий ряд пор расположен на подобной линии и т. д. Расстояние между первой такой эквипотенциальной линией и контуром границы образца меньше в тех случаях, когда кривизна контура края пленки больше. При этом образуется нейтральная зона, в которой упомянутых пор не существует. В областях, имеющих какую-либо из отмеченных выше особенностей в виде пика, поры располагаются дальше от контура границы, чем в областях, не имеющих таких особенностей. В тех случаях, когда ровная проекция границы находится под некоторым углом, не равным 90°, относительно направления действия электрического поля, каждый из этих рядов оканчивается на какой-либо из пор. Последние локализованы вдоль этой границы на значительном расстоянии (больше 40 мкм) от нее. Когда ровная проекция границы находится под углом 90° относительно направления действия электрического поля, тогда пространственное распределение и форма микропор принимают другой характер. В таких случаях первая эквипотенциальная линия находится дальше, чем в отмеченных выше случаях. Поры располагаются вдоль соответствующей эквипотенциальной линии, сливаясь. При этом образуется ряд достаточно длинных и узких полостей. Каждая из таких полостей ориентируется своей большой осью вдоль электрической эквипотенциальной линии.

Вместе с тем поры, сливаясь вдоль направления действия внешнего электрического поля, образуют систему вертикально расположенных узких полостей. В таких случаях каждая из этих пор и узких полостей ориентируется большей осью вдоль соответствующей характеристической линии, расположенной в направлении действия электрического поля. Расстояние между линиями больше 40 мкм.

Отсюда видно, что пространственное распределение рядов пор имеет дискретный характер не только перпендикулярно к направлению действия электрического поля, но и вдоль его действия (рис. б).

То обстоятельство, что поры распределяются в образце в определенном выше порядке, позволяет считать, что они взаимодействуют с внешней граничной поверхностью образца. Можно полагать также, как и в недавних работах [1, 3], что выявленное взаимодействие осуществляется силами электрической природы. Вероятно, в этом случае силы обусловлены наличием электрических зарядов (в том числе и поляризационных зарядов) не только на порах, но и на краевых поверхностях исследуемого образца, имеющего различную форму границ сплошности массы материала [1]. Взаимодействие между исследуемыми микродефектами и краевой поверхностью образца может распространяться в области более 40 мкм [1].

Наблюдавшиеся явления, по-видимому, следует принимать во внима-

ние при развитии технологических процессов изготовления полупроводников и диэлектриков с использованием электрических внешних полей. Они могут быть учтены и при формировании необходимых физических характеристик (в том числе и вольт-амперных) радиотехнических изделий, таких как электроизолаторы, полупроводниковые диоды, триоды и т. д. Сам факт этих явлений также свидетельствует о том, что информация о них может быть полезна и при развитии проблем наиболее тщательных теоретических и экспериментальных исследований электрических полей, обусловленных микродефектами как вблизи краевых поверхностей материала, так и внутри образцов [1-4].

Автор выражает благодарность А. Н. Губкину и В. А. Оглоблину за предоставленную возможность осуществить экспериментальные исследования.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
25 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, П. М. Горбунов, А. Н. Губкин, В. А. Оглоблин, Высокомолек. соед., Б12, 621, 1970.
2. П. М. Горбунов, Каучук и резина, 1971, № 8, 11.
3. Г. И. Дистлер, Изв. АН СССР, серия физич., 32, 1044, 1968.
4. И. М. Лишиц, Я. Е. Гегузин, Физика твердого тела, 7, 62, 1965.

УДК 541.64 : 547.1'128

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ МАГНИЙОРГАНОСИЛОКСАНОВ

*А. А. Жданов, К. А. Андрианов, И. М. Колесников,
Г. М. Панченков, М. М. Левицкий, Н. Н. Белов*

Исследование процессов термического разложения полиметаллооргансилоксанов в окислительной [1] и инертной [2] атмосфере позволило установить зависимость, связывающую термическую стабильность органической группы у атома кремния с ее индукционным влиянием. При этом влияние металла оказывается следующим образом: координация металла с атомом кислорода силоксановой цепи понижает термостабильность групп, обладающих отрицательным индукционным эффектом, и повышает термостабильность групп с положительным индукционным эффектом. Такая закономерность была установлена для полиметаллооргансилоксанов, содержащих элементы, обладающие заметными координационными свойствами (алюминий, титан, олово).

Представляло интерес выяснить, в какой мере сохраняется установленная закономерность в том случае, когда металл в силоксановой цепи обладает относительно малой координационной способностью. В данном исследовании в качестве гетероатома был выбран магний.

Исходные магнийоргансилоксаны были синтезированы реакцией обменного разложения [3] мононаатриевых солей органосилантриолов хлористым магнием. Состав полученных магнийоргансилоксанов приведен в табл. 1.

Для магнийфенилсилоксана определен молекулярный вес криоскопически в бензole (найдено 245, вычислено 238, 65). Для остальных соединений подтверждение их мономерного строения оказалось затруднительным, поскольку все они растворимы лишь в водном спирте. Полученные соединения не стабильны и при хранении постепенно теряют растворимость за счет частичной конденсации гидроксильных групп.

Исследование термической конденсации полученных соединений проводили нагреванием их в токе инертного газа при скорости подъема тем-