

можно заключить, что в описываемой выражением (1) части зависимости $\lg \sigma - p$, начало которой соответствует области давления 3500 кГ/см², порошкообразные образцы термолизованного ПАН проявляют свойства монолитного образования. Правильность этого заключения можно проверить исследованием проводимости образцов под давлением в переменном токе. Так как проводимость волокна (монолитного образования) термолизованного ПАН не зависит от частоты [1], то постепенное исчезновение частотной зависимости проводимости с повышением давления (рис. 3) является доказательством сделанного выше заключения.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аверкин, А. В. Айрапетянц, Э. А. Луценко, Ю. В. Иславский, В. С. Серебряников, Докл. АН СССР, 152, 1140, 1963.
2. А. В. Айрапетянц, Р. М. Власова, Электрохимия, 1, 1140, 1965.
3. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.
4. М. А. Магрупов, Б. Д. Юсупов, М. К. Ахтаров, И. Гафуров, У. Абдурахманов, Высокомолек. соед., A18, 2203, 1976.
5. М. А. Магрупов, А. М. Берлянд, С. И. Урецкая, С. З. Бондаренко, Узбекск. химич. ж., 1971, № 2, 26.
6. А. М. Паушкин, Р. Н. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», 1971.
7. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 636.
8. Д. Ингрэм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, «Наука», 1971.
10. М. А. Магрупов, У. Абдурахманов, Х. М. Гафуров, Докл. АН УзбССР, 1978, № 8, 34.

УДК 541.64 : 547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Ушанов С. М., Илавник Г. М., Нанушьян С. Р.,
Епифанов Г. И., Кожевников А. И., Аксенов А. П.

Использование метода малоуглового рентгеновского рассеяния позволило ряду авторов установить микрогетерогенность пространственно-сетчатых сополимеров, образующихся в процессе привитой сополимеризации непредельных соединений в среде эластомера, и оценить размеры дисперсной фазы вулканизирующего агента [1, 2].

В данной работе изучена структура вулканизатов, полученных на основе полиорганосилоксанового (ПОС) каучука с полимерной массой ≈ 75 000, имеющего 2–3 винильные группы на концах цепи, и линейного олигоорганогидридсилоксана (ОГС) с молекулярной массой ≈ 1000, содержащего 0,5–0,6 % SiH-групп со статистическим распределением их по цепи. Вулканизация протекала в присутствии платинового катализатора по реакции гидросилилирования при температурах 100–150° с образованием полимеризатов, в которых силоксановые цепи структурированы этиленовыми мостиками.

Наряду с основной реакцией гидросилилирования, приводящей к получению сополимера, возможно протекание также побочной реакции дегидроконденсации исходного ОГС под влиянием влаги, содержащейся в вулканизируемой смеси и окружающей среде [3]. В результате этой реакции в матрице из сополимера ПОС и ОГС, структурированной углеродными связями, могут образовываться включения гомополимера

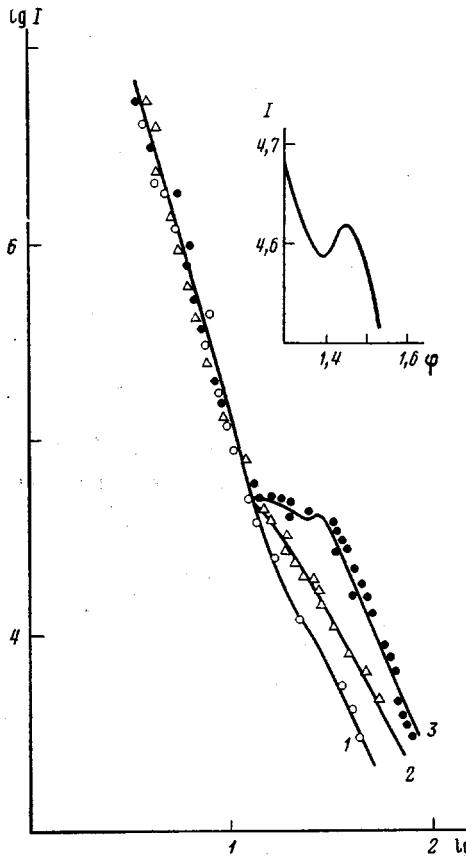


Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния композиций с различным содержанием ОГС: 9 (1), 25 (2), 50 вес. % (3)

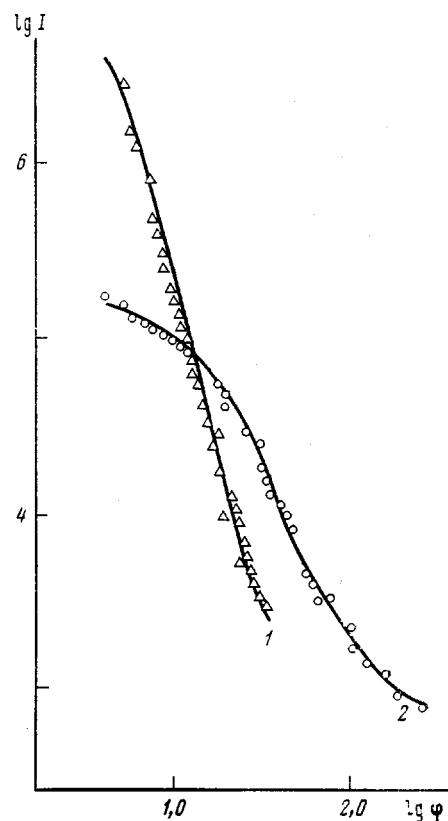


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния каучука (1) и композиции с содержанием 90 вес. % олигометра (2)

ОГС с большей (относительно матрицы) частотой структурирующих си-локсановых связей.

Исследование структуры проводили методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Образцы, изготовленные в форме пленок толщиной 0,3–0,4 мм, экспонировали в установке КРМ-1 на CuK_α -излучении. Монокроматизацию осуществляли с помощью никелевого фильтра и амплитудного дискриминатора. Измерения проводили в угловом интервале 3–100°. В экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния вносили поправку, учитывающую конечные размеры щелей коллиматора и приемника [4], по программе Института кристаллографии АН СССР*.

На рис. 1 приведены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния в координатах $\lg I - \lg \phi$ (I – интенсивность, ϕ – угол рассеяния) для образцов, содержащих различное количество олигомера. На этих кривых четко выявляются два участка; начальный, отвечающий наименьшим углам рассеяния ($\phi=0,5–1,3$), является прямолинейным с тангенсом

* Авторы выражают благодарность Л. А. Фейгину и Ю. А. Рольбину за предоставление программы.

угла наклона, равным ≈ 4 . В этом интервале значений ϕ кривые рассеяния для образцов, содержащих различное количество олигомера, практически совпадают. Второй участок, соответствующий большим углам рассеяния, идет более полого. Интенсивность рассеяния в этом интервале углов пропорциональна концентрации олигомера. При содержании ОГС ≈ 50 вес.% на этом участке появляется максимум (кривая 3). Для боль-

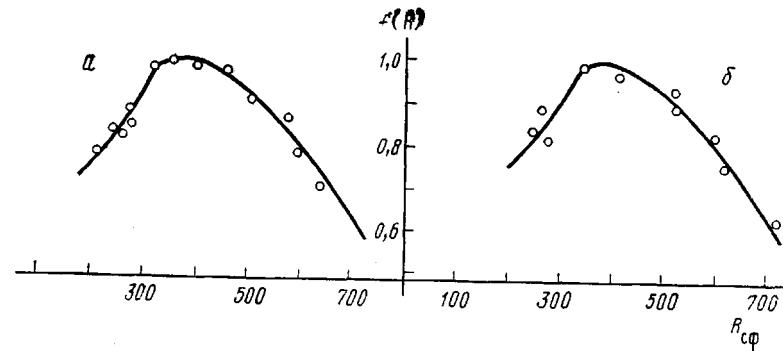


Рис. 3. Распределение неоднородностей по размерам, нормированное на $f_{\max}(R)=1$, рассчитанное для образца с содержанием 50 (а) и 25 вес.% ОГС (б)

шай наглядности этот участок показан в правом верхнем углу рис. 1 в координатах $I-\phi$.

Подобный характер кривых малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствует о наличии в образцах двух типов неоднородностей: крупных, рассеянию на которых соответствует область наименьших углов ($\phi=3-18'$), и более мелких, рассеяние на которых наблюдается в угловом интервале $\phi>18-20'$. Так как с увеличением концентрации олигомера в смеси наблюдается рост интенсивности рассеяния в области $\phi>20'$, то естественно предположить, что более мелкие неоднородности образованы молекулами гомополимера ОГС, выделившимся в процессе реакции. Более крупные образования следует, очевидно, отнести к неоднородностям в каучуке. Экспериментально это подтверждается кривыми рассеяния чистого каучука и композиции, содержащей 90 вес.% олигомера (рис. 2).

Вследствие того, что форма неоднородностей неизвестна, а система полидисперсна, строгая оценка размера неоднородностей затруднена. Для приближенной оценки распределения крупных образований по размерам можно воспользоваться методом, изложенным в работах [5, 6]

$$f(R) \approx I\phi^4; \quad R = \frac{1.5\lambda}{\sqrt{2}\pi\phi}, \quad (1)$$

где λ — длина волны в \AA , ϕ — угол рассеяния в радианах. На рис. 3 показаны кривые распределения этих неоднородностей по размерам, полученные с помощью модифицированных выражений (1), для образцов, содержащих 50 и 25 вес.% ОГС. Для удобства кривые нормированы ($f_{\max}(R)=1$) и представлены как функция радиуса R_{ϕ} . Последнее означает, что форма образований предполагается сферической. Однако такое упрощение необязательно, и распределение можно выразить как функцию радиуса инерции $R_i = \frac{R_{\phi}}{1.29}$ для частиц произвольной формы. Как

видно (кривые 1 и 2), размеры крупных образований («диаметр») составляют порядка 1000 \AA . Эта величина хорошо согласуется и с данными электронной микроскопии.

Дополнительным подтверждением столь больших размеров неоднородностей является прямолинейный характер кривой $\lg I - \lg \phi$ в области малых углов рассеяния ($\phi = 3-18'$) с тангенсом угла наклона ≈ 4 (закон Порода [7]).

Размеры более мелких образований были оценены методами касательных [8] и Хоземана [9, 10]. Для этой цели был использован образец с 10 вес.% олигомера. При большем содержании олигомера начинает проявляться межчастичная интерференция, о чем свидетельствует появление максимума на кривой 3 рис. 1, и применение этих методов является физически неоправданным. Метод касательных дает набор размеров $R_{c\phi} = 40-60$ Å, метод Хоземана — средний размер $R_{c\phi} \approx 40$ Å. Поэтому можно считать, что размер («диаметр») образований из олигомера по порядку величины 100 Å, что примерно на порядок меньше размеров крупных неоднородностей. Как уже отмечалось, образование максимума на кривой рассеяния образца, содержащего 50 вес.% олигомера (рис. 1, кривая 3) обусловлено межчастичной интерференцией. Последняя вызвана определенной упорядоченностью в расположении неоднородностей и наличием некоторого среднестатистического расстояния между ними (большой период). В этом образце расстояние между образованиями олигомера (между их центрами) равно 190 Å.

В заключение отметим, что аналогичные результаты были получены на смеси бутадиен-стирольного каучука и олигофиракрилата [2]. Однако в нашем случае размер включений ОГС не увеличивался с ростом его концентрации в смеси, а среднестатистическое расстояние между частичками проявляется лишь при большой доли его в смеси (50 вес.%).

Московский институт
электронного машиностроения

Поступила в редакцию
27 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Donisov, E. F. Rossi, A. F. Martelly, F. Riva, Европ. Polymer J., 8, 351, 1972.
2. A. B. Ребров, Ю. К. Овчинников, Т. Д. Мальчевская, С. А. Аркина, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., Б19, 684, 1977.
3. О. Н. Долгов, М. Г. Воронков, М. П. Гринблат, Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе, «Химия», 1975, стр. 25.
4. Б. М. Щедрин, Л. А. Фейгин, Кристаллография, 2, 159, 1966.
5. Г. М. Плавник, Тезисы докладов на X Совещании по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, 1971, стр. 61.
6. Г. М. Плавник, В сб. Адсорбция и пористость, «Наука», 1976, стр. 199.
7. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.
8. Е. А. Порай-Кошиц, Успехи физ. наук, 39, 573, 1949.
9. R. Hosemann, S. N. Bagchi, Direct Analysis of Matter, Amsterdam, 1962.
10. Г. М. Плавник, Кандидатская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1967.

УДК 541(64+183.12)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И СОПОЛИМЕРА Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ВИНИЛАМИНОМ НА СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Иванова Г. П., Миргородская О. А., Москвичев Б. В.

В последнее время в молекулярной хроматографии в качестве адсорбентов все чаще используются широкопористые стекла, макропористые силикатели и другие пористые силикатные материалы [1]. Адсорбенты такого типа весьма доступны, обладают высокой сорбционной емкостью, позволяющей создавать сорбенты с регулируемой селективностью [2]. Последнее в свою очередь может быть достигнуто нанесением на поверх-