

глубоко залегающих уровняй он должен расщепляться. Когда локализованных по глубоко залегающим уровням электронов больше, чем по прилегающим к зоне проводимости, интенсивность высокотемпературной части перехода должна быть выше. Эксперимент показал, что такая ситуация имеет место в образце III.

При циклической термообработке образца вероятность заселения прилегающих к зоне проводимости локализованных уровней увеличивается за счет нижележащих уровней, поэтому энергия активации электро проводности для низкотемпературной части перехода должна падать, а для высокотемпературной части — расти. Экспериментальные результаты подтверждают это. Энергия активации низкотемпературной части перехода для образца III при термоциклировании уменьшается от 2,1 до 1,7 эВ, а высокотемпературной части — увеличивается от 4,3 до 8,4 эВ.

Необратимая заброска в зону проводимости электронов из локализованных состояний в результате перехода из менее равновесного к более равновесному в термодинамическом отношении состоянию приводила к уменьшению энергии активации электро проводности образца после циклической термообработки ниже температуры перехода (от 1,6 до 0,5 эВ), тогда как выше температуры перехода энергия активации изменялась мало (от 1,4 до 1,5 эВ).

Итак, данные прямых и косвенных измерений указывают на существование электронных переходов в образцах ПУ при их аморфизации. Эти результаты можно объяснить, используя разработанные Моттом представления о зонной теории неупорядоченных систем [6]: наблюдаемые в ПУ электронные переходы могут быть связаны с превращением типа диэлектрик — аморфный полупроводник.

В заключение авторы выражают благодарность О. Г. Тараканову за участие в обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В., Ольховиков О. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 226.
2. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975, с. 472.
3. Привалко В. П. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1235.
4. Тейтельбаум Б. Я., Ягфаров М. Ш., Аношина Н. П., Палихов Н. А., Меньшова Р. Х., Апухтина Н. П., Мюллер Б. Е., Панова Н. В. Высокомолек. соед. А, т. 13, № 10, с. 2292.
5. Волкова А. В. Коллоидн. ж., 1979, т. 18, № 4, с. 768.
6. Мотт Н. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 1, с. 41.

Владimirский государственный
педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
8.XII.1982

УДК 541.64:547.1'128

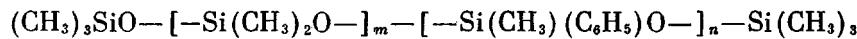
ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИМЕТИЛМЕТИЛФЕНИЛ- И ДИМЕТИЛДИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ПАРАМЕТРЫ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА Лавыгин И. А., Скорогодов И. И., Прибылко А. М.

Комплекс физико-химических и эксплуатационных свойств олигомеров и полимеров определяется в конечном счете тремя основными факторами: молекулярным (гибкостью цепи молекулы), энергетическим (энергией межсегментального и (или) межмолекулярного взаимодействия) и структурным (плотностью упаковки молекул или величиной свободного объе-

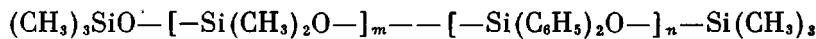
ма), которые тесно связаны как между собой, так и со структурой молекулы олигомера (полимера).

Влияние природы органического обрамления на гибкость силоксановой цепи, характер и уровень межмолекулярного взаимодействия было рассмотрено нами ранее [1–3] на примере ряда олигоорганосилоксанов. В то же время влияние органического обрамления на структурные параметры олигоорганосилоксанов, насколько нам известно, не исследовано. Лишь для полидиметилсилоксанов изучена зависимость параметров свободного объема от длины цепи молекулы [4] и показано, что с возрастанием ММ доля свободного объема уменьшается и ($c \sim M_v = 1 \cdot 10^4$) приобретает постоянное значение (0,2 при 20°).

В настоящей работе изучено влияние количества и расположения фенильных заместителей у атомов кремния в силоксановой цепи на параметры свободного объема олигометилфенилсилоксанов двух типов: α,ω -три-метилсилоксидиметилметилфенилсилоксанов



и α,ω -тристрилсилоксидиметилдифенилсилоксанов



со статистическим распределением диметил-D, метилфенил-D' и дифенилсилоксановых D'' звеньев в цепи. Условные формулы олигомеров приведены в таблице. Метод синтеза и характеристика исследованных олигомеров описаны ранее [3, 5].

Постоянные уравнения Фогеля – Фульчера – Таммана, температура стеклования и доля флуктуационного свободного объема олигометилфенилсилоксанов

Олигомер, №	Формула олигомера *	$\ln A$	B, K	T_0, K	T_c, K	$f_{CB(v)}$
1	$MD_{3,5}D'_{2,9}M$	-0,6058	621,8	154,4	186	0,223
2	$MD_{6,5}D'_{4,6}M$	-0,2110	601,8	159,6	191	0,222
3	$MD_{10}D'_7M$	-0,2222	600,3	162,3	191	0,218
4	$MD_{20,8}D'_{14,1}M$	1,1697	564,6	169,3	194	0,219
5	$MD_4D'_1M$	-0,4614	672,1	158,3	186	0,201
6	$MD_8D'_2M$	-0,3898	671,3	159,5	189	0,199
7	$MD_{13,5}D''_{3,5}M$	-0,4438	872,3	143,5	191	0,172
8	$MD_{16}D''_4M$	-0,5407	900,5	147,1	—	0,162
9	$MD_{25}D''_8M$	-0,3327	948,5	143,5	191	0,158
10	$MD_{27}D'_7M$	0,5963	809,2	154,2	196	0,172
11	$MD_{10,5}D''_{1,5}M$	-1,5603	1117,3	102,0	172	0,171
12	$MD_{9,5}D''_{2,5}M$	-0,8670	906,8	144,4	191	0,164
13	$MD_9D''_3M$	-0,7218	849,2	157,1	200	0,160
14	$MD_8D''_4M$	-0,6075	906,9	167,8	211	0,138
15	$MD_{7,5}D''_{4,5}M$	-0,5399	920,8	174,9	220	0,128

* $M = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5} -$, $D = (\text{CH}_3)_2\text{SiO} -$, $D' = (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO} -$, $D'' = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO} -$.

Олигоорганосилоксаны, взятые для исследования, можно разделить на три группы (таблица). Первая и вторая группы (олигомеры 1–4 и 5–10) отличались увеличением длины цепи при близком соотношении m к n , а третья (олигомеры 11–15), напротив, — уменьшением соотношения звеньев типа D к D'' при постоянной длине цепи.

Структура жидкости в объемной фазе характеризуется плотностью упаковки молекул или величиной свободного объема. Условно можно выделить три вида свободного объема [6]: геометрический, флуктуационный и свободный объем теплового расширения.

Как было показано ранее на примере ряда индивидуальных метилфенилсиликсанов [7], именно флуктуационный свободный объем в отличие от геометрического отражает изменения структуры в объеме жидкости, связанные со структурой молекулы соединения. Поэтому в настоящей работе флуктуационный свободный объем выбран в качестве структурной характеристики олигомеров. Доля флуктуационного свободного объема $f_{\text{св}(v)}$ определяли по вискозиметрическим данным.

Вязкость исследуемых олигомеров измеряли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» или в капиллярных вискозиметрах типа ВПЖ-2 в диапазоне температур от -50 до 200° . Точность поддержания заданной температуры составляла $\pm 0,02^\circ$ в области положительных и $\pm 0,5^\circ$ в области отрицательных температур.

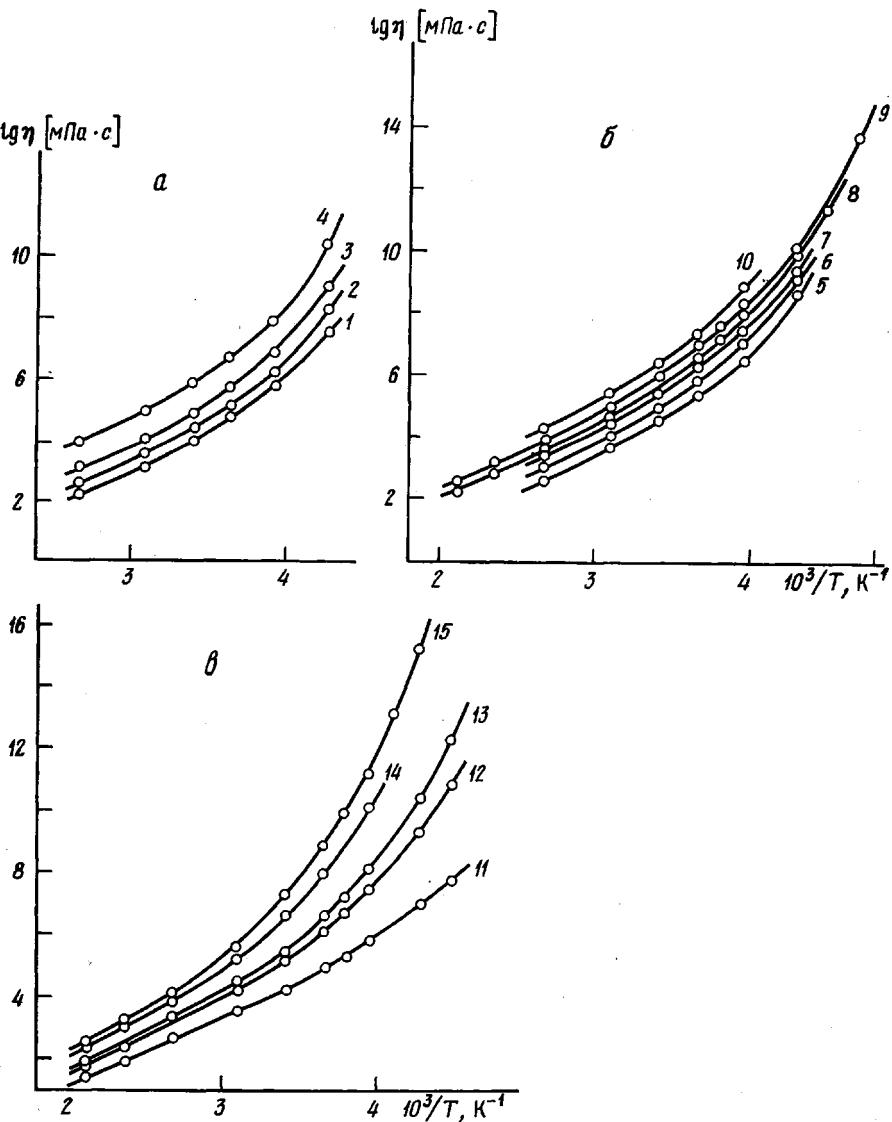


Рис. 1. Зависимость вязкости от температуры для олигомеров первой (а), второй (б) и третьей группы (с). Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам олигомеров в таблице

Зависимости вязкости η от температуры для всех трех групп олигомеров в координатах $\ln \eta - 1/T$ представлены на рис. 1. Как видно, эти зависимости имеют нелинейный характер и лишь в некоторых случаях на кривых можно выделить линейные участки в области температур от 20° и выше.

Во всем изученном диапазоне температур зависимость вязкости фенилсодержащих олигоорганосилоксанов от температуры хорошо описывается уравнением Фогеля – Фульчера – Таммана

$$\ln \eta = \ln A + B / (T - T_0),$$

где $\ln A$, B и T_0 – постоянные, значения которых представлены в таблице.

Приведенное выше уравнение описывает температурную зависимость вязкости исследуемых олигомеров со средней относительной погрешностью 5,8%.

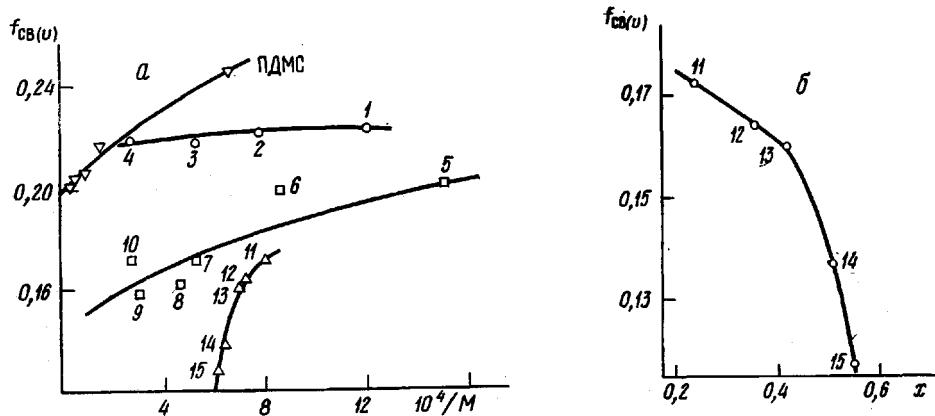


Рис. 2. Зависимость доли флуктуационного свободного объема от ММ олигомера (а) и от содержания дифенилсилокси-звеньев в молекуле олигомера (б)

Из данных таблицы видно, что характеристическая температура T_0 , как и температура стеклования T_c^1 , имеет тенденцию к возрастанию при повышении длины цепи молекулы олигомера. Гораздо большее влияние на характеристическую температуру оказывает увеличение содержания дифенилсилоксовых звеньев. Так, у олигомеров третьей группы с увеличением весовой доли звеньев D'' от 0,24 до 0,55 T_0 возрастает от 102 до 175 К. Соответственно увеличивается и температура стеклования.

Долю флуктуационного свободного объема рассчитывали по соотношению $f_{cb(v)} = (T - T_0)/B$. Результаты расчетов $f_{cb(v)}$ при 20° приведены в таблице.

На рис. 2, а представлены зависимости $f_{cb(v)}$ от молекулярной массы исследованных олигомеров. Там же для сравнения приведены величины $f_{cb(v)}$ для полидиметилсилоксана (ПДМС), взятые из работы [4]. У всех фенилсодержащих олигосилоксанов значение $f_{cb(v)}$ меньше, чем у ПДМС. В первой и второй группах олигомеров она сравнительно слабо зависит от ММ и определяется в основном содержанием концевых триметилсилоксигрупп. В случае же олигомеров третьей группы, у которых ММ увеличивается лишь за счет возрастания количества звеньев D'' , характер изменения $f_{cb(v)}$ иной. Увеличение содержания звеньев D'' при постоянной длине цепи олигомера приводит к резкому понижению доли флуктуационного свободного объема, причем зависимость этой характеристики от ММ носит нелинейный характер. Как видно из рис. 2, б, зависимость доли флуктуационного свободного объема от содержания дифенилсилокси-звеньев x претерпевает кругой изгиб при $x=40$ вес. %, после чего наклон кривой $f_{cb(v)}(x)$ становится круче. Такое резкое уменьшение доли флуктуационного свободного объема вполне согласуется с уменьшением гибкости цепи

¹ Температуру стеклования определяли термомеханическим методом.

молекулы олигодиметилдифенилсилооксанов, отмеченной нами ранее [3] при таком же содержании групп D".

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет заключить, что именно флуктуационный свободный объем является той структурной характеристикой, которая отражает особенности строения молекул олигомеров (полимеров) и их релаксационные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Соболевский М. В., Назарова Д. В., Логарев М. Б., Кудинова О. Н., Воропаева Г. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 90.
2. Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Соболевский М. В., Назарова Д. В., Лейтан О. В., Коновалова Л. В., Стегалкина В. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 749.
3. Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Лейтан О. В., Зайцева Л. Я., Прибылко А. М., Телегина Н. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 48.
4. Quadrat O., Kroupa J. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1975, v. 40, № 10, p. 2976.
5. Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Соболевский М. В., Телегина Н. П., Лейтан О. В., Зайцева Л. Я., Прибылко А. М. Пласт. массы, 1981, № 10, с. 19.
6. Bondi A. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, № 7, p. 929.
7. Лавыгин И. А., Скороходов И. И. Ж. физ. химии, 1983, т. 57, № 6, с. 1420.

Поступила в редакцию
9.XII.1982

УДК 541.64:547.241:539.199

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИ-ДИ-*n*-трем-БУТИЛФЕНОКСИФОСФАЗЕНЕ

Сокольская И. Б., Киреев В. В., Чукова В. М.,
Кочервинский В. В., Зеленев Ю. В.

Ранее было установлено [1], что полимеры с главной неорганической цепью — полифосфазены обладают широкой температурной областью жидкокристаллического состояния (200–250°), необычной для полимеров органического происхождения. С помощью структурных и калориметрических методов были определены температуры стеклования T_c , перехода кристалл — жидккий кристалл $T_{\text{ж-ж}}$, а также истинного плавления $T_{\text{пл}}$ в ряде

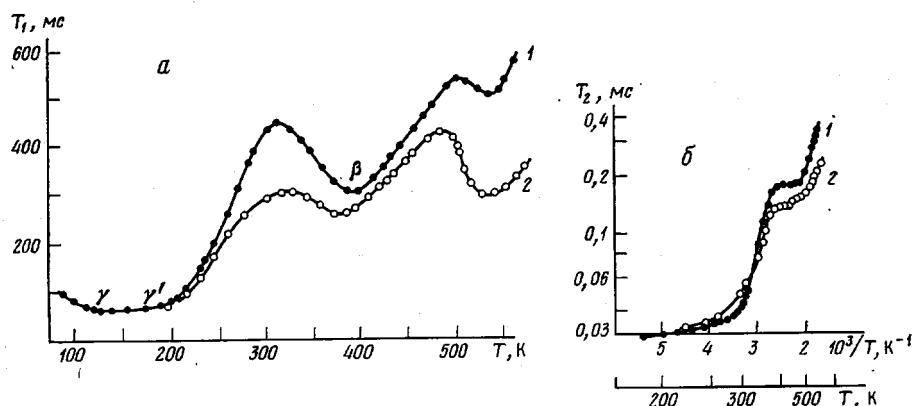


Рис. 1. Температурные зависимости времен спин-решеточной (а) и спин-спиновой (б) релаксации в образцах ПТБФ с $M \sim 10^6$ (1) и 10^5 (2)

полифосфазенов с ароматическими заместителями в боковой цепи, выполняющими функции мезогенной группы.