

ния предельной растворимости целлюлозы в ДМАА+LiCl, которая составляет $\sim 15\%$, раствор находится еще в изотропном состоянии.

Что касается перехода в ЖК-состояние растворов целлюлозы в ММО при 45–60 вес.%, то эти значения находятся вблизи тех концентраций, которые вообще характерны для эфиров целлюлозы [8], однако они несколько выше значений, упоминающихся в литературе в качестве экспериментально обнаруженных для растворов целлюлозы при некоторых соотношениях ММО/ H_2O [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 9105-74.
2. Okamura K., Fujita M., Umezawa T. Bull. Kioto Univ., 1981, v. 53, p. 254.
3. Hearst J. E. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 5, p. 1062.
4. Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 869.
5. Любина С. Я., Кленин С. И., Стрелина И. А., Троицкая А. В., Хрипунов З. У. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 224.
6. Saito M. Polymer, 1983, v. 15, № 3, p. 213.
7. Henley D. Arhiv for Kemi., 1961, B. 18, S. 327.
8. Flori P. J. Advances Polymer Sci., 1984, № 59, p. 1.
9. Conio G., Bianchi E., Tealdi A. В кн.: Тез. докл. V конф. соц. стран по жидким кристаллам: Одесса: Изд-во АН УССР, 1983, т. 2, ч. 1, с. 147.
10. Chanzy H., Peguy A., Chaunis S., Monzie P. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1137.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
25.VI.1985

УДК 541.64 : 547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛИКОНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ТИПА СИЭЛ

Алексеева Е. И., Гусев А. И., Милявский Ю. С.,
Нанушьян С. Р., Фельд С. Я.

В качестве материалов для оптических и буферных оболочек волоконных световодов (ВС) широкое применение нашли силиконовые эластомеры — полимеры, термоотверждаемые по реакции полиприсоединения (СИЭЛ) [1—8]. Эти материалы обладают высокой (до 200° и более) термостойкостью, а стеклование их происходит в области достаточно низких температур. Использование СИЭЛ в производстве ВС дает возможность существенно расширить интервал рабочих температур световодов.

Опыт изготовления и эксплуатации ВС с оболочками из СИЭЛ показал, что оптические и физико-механические характеристики световодов любого типа (кварц-полимерных, ступенчатых и градиентных кварцевых) и особенно их температурные зависимости [7, 8] заметно определяются природой материала оболочки.

В работе [7] по результатам исследования большого количества силиконовых эластомеров было показано, что в зависимости от природы и содержания заместителей в основной силоксановой цепи на кривой зависимости показателя преломления n от температуры в отрицательной области температур возникает гистерезис, обусловленный соотношением структурных и реологических свойств материалов. Локализация гистерезиса на оси температур совпадает с локализацией фазовых переходов в полимерах.

В настоящей работе представлены результаты дальнейших исследований этого класса полимеров методом рентгенографического анализа (РГА)

в области отрицательных температур и методами ТГА и ДТА в области положительных температур. В частности, методом РГА дополнительно изучены фазово-структурные переходы в полимерах, для которых в работах [7, 8] были обнаружены и идентифицированы гистерезисные области на кривых $n-T$. С помощью ДТА и ТГА исследованы температурные характеристики силиконовых материалов типа СИЭЛ в ранее не изученной области температур 20–600°.

В качестве объектов исследования использовали полисилоксаны с различными заместителями в основной силоксановой цепи: полидиметилсилоксан (стандартный полимер СИЭЛ-СТ), полиметилэтилсилоксан (СИЭЛ-Э), полиметил- γ -трифторпропилсилоксан (СИЭЛ-ФТ), полиметилфенилсилоксан (СИЭЛ-Ф). Содержание гетерозвеньев

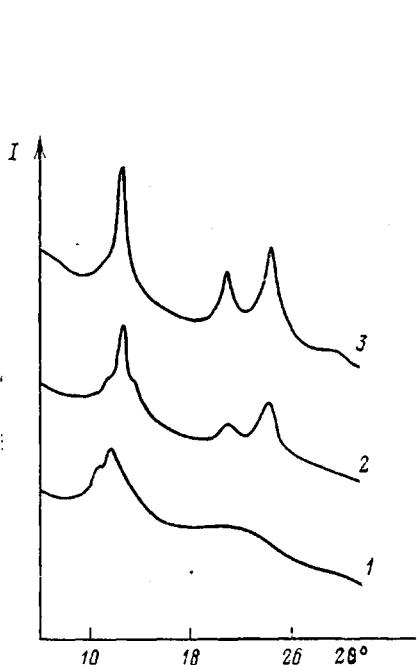


Рис. 1

Рис. 1. Дифрактограммы образцов СИЭЛ-СТ при 20 (1), -60 (2) и -65° (3). Интенсивность рассеяния I приведена в произвольных единицах

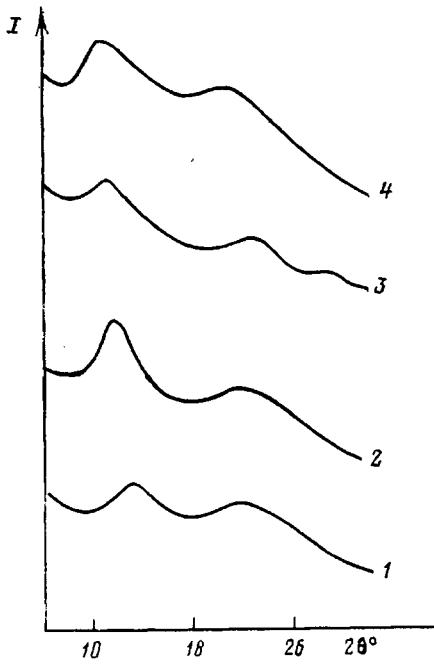


Рис. 2

Рис. 2. Дифрактограммы образцов СИЭЛ с различными заместителями в обрамлении основной цепи 1 — СИЭЛ-ФТ (10 мол. % гетерозвеньев), 2 — СИЭЛ-Э (12 мол. %), 3 — СИЭЛ-Ф (25 мол. %), 4 — СИЭЛ-Ф (50 мол. %). Все кривые соответствуют температурному интервалу -120 – +20°

ев в СИЭЛах изменялось в следующих пределах: СИЭЛ-Э — от 4 до 25 мол. %, СИЭЛ-ФТ — от 3 до 20 мол. %, СИЭЛ-Ф — от 4 до 50 мол. %.

РГА-исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 с низкотемпературной приставкой УРНТ-180. Использовали фильтрованное излучение $Cu K\alpha$ (рентгеновская трубка БСВ-22 с никелевым фильтром). Образцы для РГА готовили в виде пленок диаметром 60 мм и толщиной 1 мм. Отверждение полимеров проводили в течение 3 ч при 150 (СИЭЛ-СТ, СИЭЛ-ФТ, СИЭЛ-Э) и 200° (СИЭЛ-Ф). Образцы исследовали при температурах от комнатной до -120° с интервалом в 10°. Для установления в образцах равновесной структуры выдержка при каждой температуре составляла 30 мин. Дифрактограммы изученных образцов представлены на рис. 1 и 2.

Предварительные испытания показали, что дифрактограммы СИЭЛ-СТ, СИЭЛ-Э, СИЭЛ-ФТ и СИЭЛ-Ф при содержании гетерозвеньев в основной цепи на уровне 4–9 (СИЭЛ-Э и СИЭЛ-Ф) и 3–6 мол. % (СИЭЛ-ФТ) имеют сходный характер. Поэтому на рис. 1 приведены характерные кривые только для СИЭЛ-СТ для различных температур.

Как видно из рис. 1, при комнатной температуре у СИЭЛ-СТ отсутствует кристаллическая фаза. На дифрактограммах наблюдается только аморфное гало. При понижении температуры на кривых появляются дифракционные пики, расположенные при углах $2\theta=12,5-13,0; 21,0-21,5; 24,5-25,0$ и $29,0-30^\circ$. Указанные пики возникают при -60° и дальнейшее изменение температуры до -120° не меняет их положения. Согласно данным работы [9], указанное положение дифракционных пиков СИЭЛ-СТ соответствует рефлексам кристаллической фазы полидиметилсилоксана — полисилоксана с симметричным обрамлением основной цепи.

На дифрактограммах полисилоксанов с заметной асимметрией обрамления полисилоксановой цепи — СИЭЛ-Э, СИЭЛ-ФТ и СИЭЛ-Ф с содержанием гетерозвеньев >10 мол.% (рис. 2) — во всем исследованном интервале температур отсутствуют рефлексы кристаллической фазы. Два основных аморфных гало в этом случае расположены соответственно при углах $2\theta=12$ и 21° .

Кривые, приведенные на рис. 1, представляют собой суммарные дифрактограммы аморфной и кристаллической фаз полимеров. В отличие от работы [9] в настоящей работе разделение указанных составляющих не проводили, так как целью наших исследований являлось выявление влияния структуры материалов на их реологические свойства, т. е. зависимости кристаллизации СИЭЛ от степени асимметрии обрамления основной силоксановой цепи.

Данные РГА подтверждают результаты и выводы работ [7, 8], в которых методами рефрактометрии и низкотемпературного ДТА было показано, что полидиметилсилоксан кристаллизуется в области отрицательных температур в то время как введение других радикалов в обрамление основной цепи подавляет кристаллизацию (в зависимости от степени асимметрии) вплоть до полного ее исчезновения в исследованном интервале температур.

Из рис. 1 видно, что при температуре -60° и ниже скорость кристаллизации такова, что за 30 мин выдержки в каждой точке успевает устанавливаться равновесная для данной температуры структура СИЭЛ-СТ. В то же время в работах [7, 8], где температурные исследования проводили в динамическом режиме, структура СИЭЛ-СТ не успевала перестраиваться в равновесную для каждой температурной точки, и система «проскаакивала» начало кристаллизации при охлаждении. Последнее приводило к возникновению гистерезиса при обратном ходе изменения температуры. Поэтому истинной температурой кристаллизации (не осложненной релаксационными процессами) СИЭЛ-СТ и его замещенных аналогов с малой степенью асимметрии следует считать температуру возникновения пиков на соответствующих дифрактограммах.

Как указано выше, использование СИЭЛ в качестве материалов для оболочек ВС предъявляет к ним ряд специфических требований и в области положительных температур. В частности, это высокая нагревостойкость и отсутствие фазовых превращений при высоких температурах. Для выяснения степени соответствия данным требованиям образцы СИЭЛ исследовали методами высокотемпературного ДТА и дифференциального ТГА.

Кривые ДТА и ТГА регистрировали на дериватографах фирм МОМ (Венгрия) и «DUPON» (Франция). Образцы для этих исследований готовили путем отверждения соответствующих композиций в специальных тиглях. При этом СИЭЛ-СТ, СИЭЛ-Э и СИЭЛ-ФТ отверждали в течение 3 ч при 150° , а СИЭЛ-Ф — при 200° .

На рис. 3 представлены кривые ДТА и ТГА образцов СИЭЛ. Ввиду того, что кривые для СИЭЛ-Э, как показали предварительные исследования, в области положительных температур полностью аналогичны кривым для СИЭЛ-СТ, на указанных рисунках кривые для СИЭЛ-Э не приведены.

Как видно из сравнения кривых ДТА, для СИЭЛ-СТ и СИЭЛ-ФТ в области 100–300° характерно наличие эндотермических эффектов, которые обусловлены выделением летучих компонентов и продуктов полиприсоединения. В то же время СИЭЛ-Ф термически стабилен вплоть до 500°. Практически полное отсутствие на кривых ТГА этих материалов убыли веса указывает на устойчивость в диапазоне 100–300° основной структуры эластомеров.

Полное разрушение СИЭЛ-СТ (СИЭЛ-Э), СИЭЛ-ФТ и СИЭЛ-Ф до SiO_2 , сопровождаемое экзотермическим эффектом на кривых ДТА и зна-

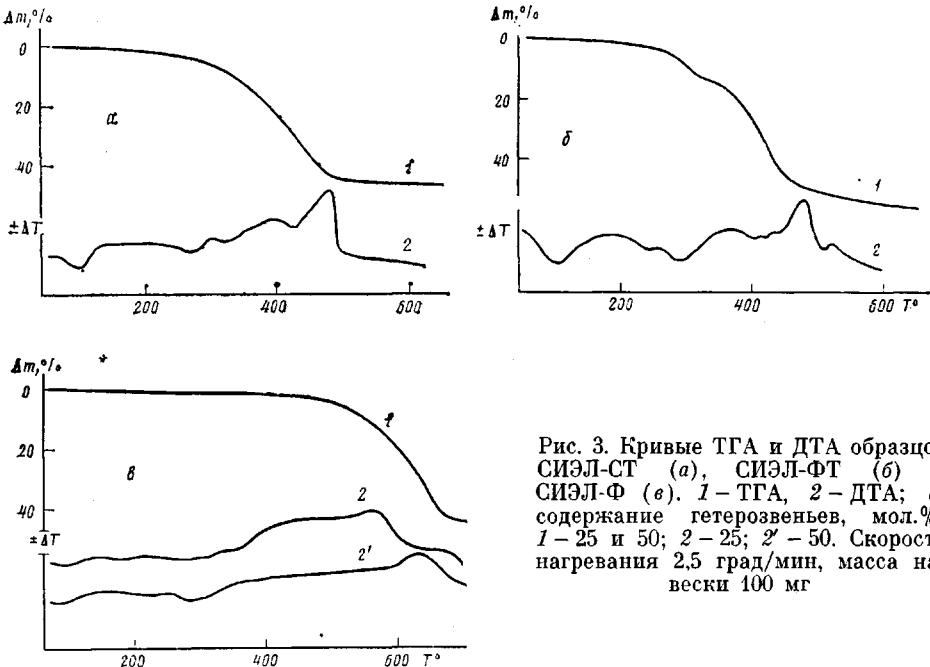


Рис. 3. Кривые ТГА и ДТА образцов СИЭЛ-СТ (а), СИЭЛ-ФТ (б) и СИЭЛ-Ф (в). 1 – ТГА, 2 – ДТА; в: содержание гетерозвеньев, мол. %: 1 – 25 и 50; 2 – 25; 2' – 50. Скорость нагревания 2,5 град/мин, масса на-вески 100 мг

чительной потерей веса (кривые ТГА), происходит соответственно при температурах 480, 480 и 650°.

Из сопоставления экспериментальных данных по ДТА и ТГА следует, что все изученные материалы термостабильны, по крайней мере до 250°. Наибольшей устойчивостью обладает СИЭЛ-Ф. Наличие в обрамлении основной цепи фенильных групп способствует эффективной диссипации тепловой энергии, существенно повышая нагревостойкость эластомера.

Для СИЭЛ-ФТ характерно снижение нагревостойкости с ростом содержания гетерозвеньев в основной силоксановой цепи выше 10 мол. %. Это связано с наличием в обрамлении указанной цепи фторсодержащих групп, которые при термодеструкции способствуют разрушению основной цепи полимера за счет атаки силоксановой связи продуктами распада метил- γ -трифторпропильной группы. По той же причине область полного разложения СИЭЛ-ФТ при содержании гетерозвеньев 10 мол. % сдвинута в область более низких температур.

Как видно из результатов, полученных в настоящей работе, а также в работах [7] и [8], исследованные и предложенные в качестве материалов для оболочек ВС силиконовые эластомеры, а также метод направленного изменения их свойств — введение асимметрии в обрамление основной цепи — в состоянии удовлетворить всем требованиям, которые в настоящее время может предъявить волоконнооптическая технология. В частности, возможно варьировать показатель преломления в пределах от 1,38 до 1,57; варьировать модуль упругости в пределах от 0,5 до 20 МПа; до-

стигать оптической прозрачности до 99 % и более при толщине образца 10 мм; эксплуатировать ВС с предлагаемыми оболочками в интервале температур +250 — -60°; обеспечить высокую адгезию к стеклу и металлам — выше когезионной прочности СИЭЛ; проводить эффективное наполнение неорганическими соединениями (TiO_2 , ZnO , Cr_2O_3 , Pb_2O_4 , Fe_3O_4 , $BaSO_4$, SiO_2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров И. В., Бухтиарова Т. В., Дяченко А. А., Изынцев А. А., Кравченко В. Б., Малтабар А. И., Микилев А. И., Мильявский Ю. С., Петровский Г. Т., Нанушьян С. Р., Симановская Е. И., Фельд С. Я., Фойгель А. В. Квантовая электрон., 1980, т. 7, № 1, с. 186.
2. Григорьянц В. В., Детинич В. А., Жаботинский М. Е., Мильявский Ю. С., Минкович В. П., Нанушьян С. Р., Петровский Г. Т., Симановская Е. И., Степанчук В. И., Чаморовский Ю. К. Радиотехника и электроника, 1980, т. 25, № 2, с. 258.
3. Дяченко А. А., Мильявский Ю. С., Нанушьян С. Р., Никитин К. В., Симановская Е. И., Фельд С. Я., Шимайская Г. В. Квантовая электрон., 1980, т. 7, № 5, с. 1118.
4. Андреев А. Ц., Гурьянов А. Н., Конов А. С., Никитин Е. П., Языджи А. В. Квантовая электрон., 1980, т. 7, № 10, с. 2210.
5. Боганов А. Г., Бубнов М. М., Дианов Е. М., Прохоров А. М., Руденко В. С., Русанов С. Я., Шульц М. М. Квантовая электрон., 1981, т. 8, № 1, с. 176.
6. Мильявский Ю. С., Нанушьян С. Р., Симановская Е. И., Фельд С. Я. Журн. техн. физики, 1981, т. 51, № 3, с. 652.
7. Аверина Л. М., Кравченко В. Б., Мильявский Ю. С., Нанушьян С. Р., Симановская Е. И., Фельд С. Я. Журн. техн. физики, 1985, т. 55, № 8, с. 1605.
8. Алексеева Е. И., Кравченко В. Б., Мильявский Ю. С., Нанушьян С. Р., Фельд С. Я. Кремнийорганические полимерные материалы для волоконных световодов.— М., 1985. (Препринт/ИРЭ АН СССР). № 8 (426).
9. Andrianov K. A., Slonimskii G. L., Zhdanov A. A., Levin V. Ju., Godovskii Yu. K., Moskalenko V. A. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, p. 1.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР

Поступила в редакцию
27.VI.1985

УДК 541.64:539.2

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРИВИТОГО ПОЛИМЕРА ПО ТОЛЩИНЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Круль Л. П., Поликарпов А. П., Бутовская Г. В.

Свойства привитых полимерных пленок зависят от особенностей их гетерогенной структуры, в частности от распределения привитого полимера по толщине образца [1]. Теоретические кривые распределения, как показано в работах [2, 3], могут быть рассчитаны по уравнению

$$d^2c(x)/dx = k_n c(x)/D, \quad (1)$$

где $c(x)$ — концентрация мономера в слое толщиной δx , отстоящем от центра пленки на расстоянии x ; k_n — константа скорости прививки в этом слое; D — коэффициент диффузии мономера в пленке.

Решение уравнения (1) имеет вид

$$c(x)/[M] = ch(\alpha 2x/l)/ch \alpha, \quad (2)$$

где $[M]$ — равновесная концентрация сорбированного мономера; l — толщина пленки; α — характеристический параметр, равный $(k_n/D)^{0.5}l/2$.

Величина α может быть вычислена по известным значениям l , $[M]$, D и объемной скорости прививки v_n методом, предложенным в работе [4].

Однако вопрос о толщине так называемого L -слоя, в котором практи-