

## Выводы

1. Хрупкость полипропиленовых пленок, подвергнутых термоокислительной деструкции в расплаве, обусловлена ростом и совершенствованием сферолитной структуры. При получении мелкосферолитной структуры (например путем закалки) деформационные свойства высокие и мало зависят от степени деструкции полимера.

2. Пленки из высокомолекулярного полипропилена с повышенным содержанием атактической и стереоблочной фракций не обнаруживают падения прочности при увеличении размера сферолитов.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
14 VIII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Крессер, Полипропилен. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 47, 94.
2. Ф. Бюхе, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 15.
3. М. Ипоуе, J. Polymer Sci., 55, 443, 1961.
4. Г. П. Адрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 150, 331, 1963.
5. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, Э. М. Роговая, Н. П. Громова, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технологии, 9, 486, 1966.
6. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 3.
7. Ю. А. Мулин, А. Д. Яковлев, А. В. Шешуков, Пласт. массы, 1967, № 2, 10.
8. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина. Пласт. массы, 1965, № 8, 50.
9. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фторопласти, Госхимиздат, 1960, стр. 28.
10. Р. М. Файнштейн, Е. А. Корытова, И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, Пласт. массы, 1964, № 11, 31.

УДК 678.01 : 53 : 678.74

## СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ТИПА $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$

П. Адамски

Размеры макромолекулы в растворе определяются: 1) взаимодействием сравнительно близких по цепи атомов; 2) взаимодействием далеких атомов (объемные эффекты) и 3) взаимодействием сегментов цепной молекулы с молекулами растворителя.

При определенной температуре (в так называемой  $\theta$ -точке) взаимодействия 2) и 3) скомпенсированы, и размеры макромолекулы зависят только от взаимодействий первого типа, т. е. от условий внутреннего вращения в полимерной цепи. Птицын и Шаронов [1] рассчитали невозмущенные размеры макромолекулы  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ , учитывая взаимодействие массивных боковых радикалов R в соседних мономерных звеньях.

В настоящей работе экспериментально определяются невозмущенные размеры молекул поливинилхлорида (ПВХ). С этой целью были измерены величины характеристической вязкости  $[\eta]$  для двух образцов ПВХ (мол. веса  $9 \cdot 10^4$  и  $10^5$ ) в циклогексаноне при  $\theta$ -температуре. Равновесная гибкость макромолекул характеризуется параметром  $\gamma = h_\theta^2 / h_0^2$ , где  $h_\theta^2$  — средний квадрат расстояния между концами цепи, а  $h_0^2$  — эта же величина, относящаяся к цепи со свободным вращением вокруг связей. По нашим экспериментальным данным  $\gamma_{\text{эксп}} = 2,44$ ; этот параметр, рассчитанный на основе теории Птицына — Шаронова [1], равен  $\gamma_{\text{теор}} = 2,24$ ;  $\gamma_{\text{эксп}}$  и  $\gamma_{\text{теор}}$  вполне удовлетворительно согласуются.

$\theta$ -точка для системы ПВХ — циклогексанон (51°) была определена путем исследования изменения плотности раствора с температурой. Значения  $[\eta]$  для двух исследованных образцов равны 0,73 и 0,77 дл/г (рисунок).

Величины  $\bar{h}_\theta^2$  рассчитывали по  $[\eta]$  с использованием постоянной Флори  $\Phi = 2,81 \cdot 10^{21}$ ,  $\bar{h}_0^2$  — по формуле (1)

$$\bar{h}_0^2 = Nl^2 \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha}, \quad (1)$$

где  $N$  — среднее число связей С—С в макромолекуле,  $l$  — длина связи С—С основной цепи,  $\alpha$  — валентный угол.

Мы приняли  $N = 2P$  ( $P$  — средняя степень полимеризации),  $l = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 109,2^\circ$ . При расчете  $\bar{V}\gamma_{\text{теор}}$  использовали средние величины косинуса и синуса угла вращения  $\phi$ , определенные в работе [2].

Небольшое различие между коэффициентами  $\bar{V}\gamma_{\text{теор}}$  и  $\bar{V}\gamma_{\text{эксп}}$ , вероятно, объясняется приближенным характером теории Птицына — Шаронова, и детальное рассмотрение взаимодействий боковых радикалов (что привело бы к значительному усложнению теории) дало бы возможность полностью согласовать теоретические и экспериментальные результаты.

В работе [3] величины  $\bar{h}_\theta^2$  для фракций ПВХ определяли светорассеянием в неидеальном растворителе (в этом недостаток работы) с последующей экстраполяцией на  $\theta$ -условия по методу Флори [4]; при этом было получено  $\bar{V}\gamma_{\text{эксп}} = 2,8$ .

В работе [5] измерения проводили в  $\theta$ -растворителе (бензиловый спирт при 155°).  $\theta$ -точку находили методом [6, 7], основанным на ее связи с температурой раздела фаз. Этот метод имеет приблизительный характер и применим не во всех случаях. Кроме того, было принято значение  $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$ . В работе получено  $\bar{V}\gamma_{\text{эксп}} = 2,32$ .

С целью дополнительной проверки правильности определения  $\theta$ -точки для системы ПВХ — циклогексанон мы вычислили постоянные Хаггинаса  $K'$  для двух образцов полимера согласно уравнению (2)

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c, \quad (2)$$

где  $c$  — концентрация полимера в растворе;  $\eta$  — вязкость раствора;  $\eta_0$  — вязкость растворителя.

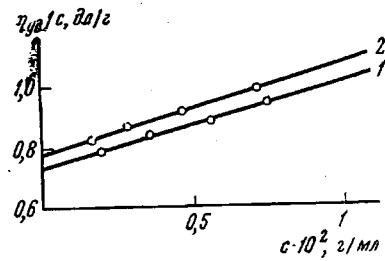
Полученные значения (0,516 и 0,506) соответствуют растворам в  $\theta$ -растворителях [8].

### Выводы

Из измерений вязкости поливинилхлорида в циклогексаноне в  $\theta$ -точке вычислены средний квадрат расстояния между концами макромолекулы  $\bar{h}_\theta^2$ , а также параметр  $\gamma$ , характеризующий заторможенность свободного вращения звена в макромолекуле полимера. Полученные результаты сравниены с соответствующими величинами, полученными при использовании теории Птицына. Показано, что параметр  $\bar{V}\gamma_{\text{теор}}$  незначительно отличается от полученного экспериментально.

Лодзенский политехнический институт

Поступила в редакцию  
13 XI 1967



Зависимость вязкости  $\eta_{ud}/c$  от концентрации растворов поливинилхлорида в циклогексаноне при 51°. Молекулярный вес: 1 — 90 000; 2 — 100 000

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Ю. А. Шароков, Ж. техн. физики, 27, 2744, 1957.
  2. P. Adamaski, Polimer — Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 3, 109, 1968.
  3. G. Guzman, J. Fatou, Ann. Reol. Soc. esp. fiz. guim., B55, 129, 1959.
  4. P. J. Flory, F. G. Fox Jr., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
  5. M. Sato, Y. Koshishi, M. Asahina, J. Polymer Sci., B1, 233, 1963.
  6. F. G. Fox Jr., P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1909, 1951.
  7. F. G. Fox Jr., P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1915, 1951.
  8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.

УДК 541.64.678.86

# **СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИФОСФОНАТОВ С ПОЛИЕНОВЫМИ ДИАЛЬДЕГИДАМИ**

*Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, Е. К. Ляпина,  
А. С. Чеботарев*

Синтез полимеров с системой сопряженных связей методом поликонденсации по типу реакции Хорнера впервые был осуществлен нами на примере взаимодействия 1,4-бис-(диэтилфосфон)бутена-2 с октатриен-2,4,6-диалем [1]. Позднее тот же принцип был положен Дрефалем [2] в основу получения некоторых полисопряженных полимеров.

В настоящем сообщении описывается синтез полисопряженных полимеров взаимодействием дифосфонатов с полиеновыми диальдегидами и проводится сопоставление свойств образующихся соединений со свойствами подобных полимеров, ранее полученных нами по реакции Виттига [3]. Исходные дифосфонаты: 1,4-бис-(диэтилфосфон)бутен-2 (I) и *n*-бис-(диэтилфосфон)ксилилен (II) — были получены по реакции Арбузова из 1,4-дигалогенбутена-2 и *n*-ксилилендигалогенида, соответственно. В качестве диальдегидов были использованы терефталевый альдегид (III), *n*-фенилендиакролеин (IV) и октатриен-2,4,6-диаль (V), методы получения которых были описаны ранее [4—6]. Константы полученных диальдегидов соответствовали литературным данным.

Поликонденсацию дифосфонатов с полиеновыми диальдегидами проводили в токе аргона в растворе в диметилформамиде (ДМФА) или абсолютном спирте в присутствии алкоголята натрия в качестве конденсирующего агента.

Исходя из имеющихся данных о механизме реакции Хорнера [7, 8], учитывая известную аналогию этой реакции с реакцией Виттига и строение продуктов поликонденсации по реакции Виттига [3], можно предположить, что осуществленные нами поликонденсационные процессы протекают по следующим схемам:

