

лученные при 200—290°, представляли собой коричневые порошки, частично растворимые в толуоле и диметилформамиде, неплавкие, выдерживающие нагревание до 350°.

Для полимера, полученного при 290°, найдено, %: С 58,25; Н 8,36; Si 24,48.

ИК-спектры полученных полимеров показали наличие полос поглощения 1250 см^{-1} (Si — CH₃-группа) и 790 см^{-1} (валентные колебания Si — C), что соответствует литературным данным [7]; тройная связь не проявляется вследствие симметрии и псевдосимметрии.

Для полимера, полученного при 200°, удельное сопротивление $\rho = 3 \cdot 10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$; при 250 и 290° $\rho = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Поступило в редакцию
9 IX 1969

B. H. Шумов, Я. М. Паушкин, A. Ф. Лунин

ЛИТЕРАТУРА

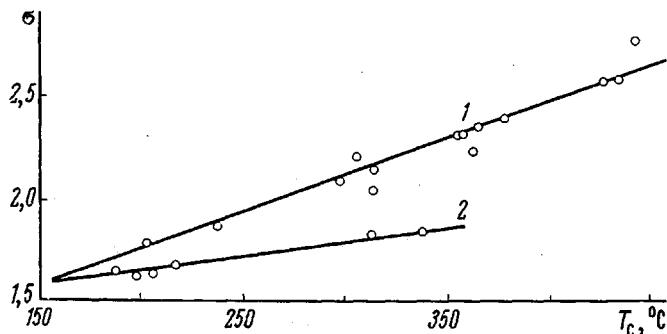
1. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 729.
2. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 428, 1965.
3. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А9, 246, 1967.
4. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. А. Александрова, Высокомолек. соед., Б11, 18, 1969.
5. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. А. Александрова, Т. А. Писаренко, Докл. АН СССР, 184, 863, 1969.
6. С. В. Мещеряков, Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. И. Комиссаров, Высокомолек. соед., Б11, 246, 1969.
7. Г. Н. Горшкова, М. Н. Губарева, А. М. Сладков, В. И. Косаточкин, Ж. физ. химии, 39, 2695, 1965.

УДК 541.64:536.421.4

О ТЕМПЕРАТУРАХ СТЕКЛОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что температура стеклования (T_c) линейных аморфных и закаленных кристаллизующихся полимеров находится в зависимости от степени жесткости полимерной цепи, которая определяется внутри- и меж-



молекулярным взаимодействием [1]. Если предположить, что конформации макромолекул полимера в аморфном состоянии близки к невозмущенным [2], то можно ожидать закономерного возрастания T_c с увеличением зна-

**Значения температур стеклования T_c и стерических факторов σ
для линейных полимеров**

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	Литера- тура	σ	Литера- тура
Полипропилен атактический	-35	[3]	1,87	[4]
Полизобутилен	-70	[3]	1,8	[5]
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	22	[6, 7]	1,98	[5]
Полихлортифторэтилен	45	[7]	2,03	[5]
Полиметилакрилат	9	[6, 7]	2,05	[5]
Поливинилацетат	29	[7]	2,12	[5]
Полиметилметакрилат:				
изотактический	45	[6]	2,14 *	—
атактический	104	[6]	2,4 **	—
Полистирол:				
изотактический	87	[9]	2,34 ***	—
атактический	89	[9]	2,22	[5]
Поливинилхлорид атактиче- ский	82	[7]	2,32	[11]
Полиакрилонитрил синдио- тактический	96	[12]	2,37	[13]
Поли-1-винилнафталин	159	[14]	2,59	[14]
Поли-2-винилнафталин	151	[14]	2,59	[14]
Поливинилбифенил	161	[14]	2,81	[14]
Политетраметиленоксид	-86	[15]	1,68 ****	—
Полипропиленоксид	-75	[17]	1,62	[17]
Полиэтиленоксид	-67	[17]	1,63	[17]
Полиэтиленгликольадипинат	-57	[18]	1,68 *****	—
Полиоксистирол	40	[17]	1,85	[17]
Полиамид-6	65	[19]	1,87 *****	—

* Рассчитано по $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2} = 0,659 \text{ \AA}$ [18].

** Рассчитано по $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2} = 0,739 \text{ \AA}$ [8].

*** Рассчитано по $k = 1010 \cdot 10^{-6}$ [10] и $\Phi = 2,87 \cdot 10^{21}$ [5] по формуле $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2} = (k/\Phi)^{1/3}$.

**** Рассчитано по $k = 2300 \cdot 10^{-6}$ [16].

***** Рассчитано по $k = 1780 \cdot 10^{-6}$ [16].

***** Рассчитано по $k = 3000 \cdot 10^{-6}$ [20].

Примечание. k — константа из уравнения Куна — Марка для характеристической вязкости полимера в θ -растворителе $[\eta]_0$; $[\eta]_\theta = k \cdot M_{0,\theta}$; M — молекулярный вес; Φ — константа Флори.

чения параметра σ , который характеризует термодинамическую жесткость изолированной полимерной цепи ($\sigma = (\bar{r}_0^2 / \bar{r}_{\text{св. вр}}^2)^{1/2}$, где \bar{r}_0^2 и $\bar{r}_{\text{св. вр}}^2$ — среднеквадратичные расстояния между концами реальной цепи в невозмущенном состоянии и цепи со свободным внутренним вращением соответственно). Зависимость T_c от σ для ряда полимеров приведена на рисунке. При построении этого рисунка использовались литературные данные по величине T_c и σ , приведенные в таблице. Как видно из рисунка, зависимость T_c от σ хорошо описывается двумя прямыми, из которых кривая 1 соответствует полимерам винилового ряда, кривая 2 — полимерам, содержащим атомы кислорода (или азота) в главной цепи. Точка пересечения этих прямых имеет координаты $T_c = 160—160 \text{ K}$ [21, 22] и $\sigma = 1,63$ [5] (чески совпадают со значениями $T_c = 150—160 \text{ K}$ [21, 22] и $\sigma = 1,63$ [5] для полиэтилена). Существенно, что указанной зависимости подчиняются как неполярные, так и полярные полимеры (поливинилхлорид, полиакрилонитрил, полихлортифторэтилен).

Таким образом, обнаруженная нами закономерность свидетельствует о том, что T_c линейных полимеров независимо от конкретных представлений о механизме стеклования определяется, прежде всего, свойствами изолированных макромолекул, т. е. их термодинамической гибкостью. Кроме того, прямая зависимость свойств полимеров в блоке (T_c) от свойств изо-

лированных макромолекул (σ) соответствует представлениям о том, что конформации макромолекул блочных линейных полимеров в аморфном состоянии близки к их конформациям в идеальных растворителях [2, 23].

Поступило в редакцию
15 IX 1969

B. P. Привалко, Ю. С. Липатов

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1968.
2. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca N. Y., 1953.
3. G. Allen, J. Appl. Chem., 14, 1, 1964.
4. G. Moraglio, J. Brzezinski, J. Polymer Sci., B2, 1105, 1964.
5. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
6. J. A. Shetter, J. Polymer Sci., B1, 209, 1963.
7. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
8. E. Namori, L. R. Prusinowski et al., J. Phys. Chem., 69, 1101, 1965.
9. F. E. Karasz, H. E. Bair, J. M. O'Reilly, J. Phys. Chem., 69, 2657, 1965.
10. C. Reiss, H. Benoit, J. Polymer Sci., C16, 3079, 1965.
11. M. Sato, Y. Koshiishi, M. Asahina, J. Polymer Sci., B1, 233, 1963.
12. R. B. Beevers, J. Polymer Sci., A2, 5257, 1964.
13. K. Kamide, K. Fujii, H. Kobayashi, Makromolek. Chem., 117, 190, 1968.
14. L. A. Utracki, R. Simha, Makromolek. Chem., 117, 94, 1968.
15. R. E. Wetton, G. Williams, Trans. Faraday Soc., 61, 2132, 1965.
16. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Б. Е. Мюллер, Л. В. Можухина, Высокомолек. соед., B10, 900, 1968.
17. G. Allen, C. Booth, C. Price, Polymer, 8, 444, 1967.
18. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., A11, 237, 1969.
19. R. G. Beaman, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3949, 1965.
20. P. Hague, M. B. Huglin, B. L. Johnson, J. Smith, J. Appl. Polymer Sci., 12, 2105, 1968.
21. M. G. Broadhurst, J. Res. Natl. Bur. Standards, A67, 233, 1963.
22. E. Passaglia, H. K. Kevorkian, J. Appl. Polymer Sci., 7, 119, 1963.
23. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.

УДК 541. (182.6+64)

О ПОЛИМЕРНЫХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ, АНАЛОГИЧНЫХ РАСТВОРАМ МЫЛ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами было обнаружено, что при определенных соотношениях pH среды, концентрации растворителя и концентрации осадителя в водных растворах аммонийных солей сополимера малеинового ангидрида с акриловой кислотой АСМА — АК (молекулярный вес сополимера $0,9 \cdot 10^6$) возникают полимерные системы, аналогичные растворам низкомолекулярных мыл. При добавлении к водному раствору сополимера малеинового ангидрида с акриловой кислотой, насыщенному аммиаком, в качестве осадителя этилового спирта образуется опалесцирующая жидкость, не расслаивающаяся при длительном стоянии. При нагревании такой жидкости до некоторой температуры, зависящей от pH среды, концентрации полимера и ряда других факторов, наблюдается резкое ее просветление, связанное, по-ви-