

Было обнаружено, что динамический модуль Юнга E' и низкочастотная скорость звука C ниже температуры -50° аномально зависят от кристалличности. Действительно, как видно из рисунка, ниже -50° в ПЭВД, имевшем меньшую кристалличность ($\lambda_{kp} = 38\%$; $\rho = 0,9453 \text{ г}/\text{см}^3$) скорость звука выше, чем в ПЭНД, имеющем более упорядоченную кристаллическую структуру ($\lambda_{kp} = 62\%$; $\rho = 0,9529 \text{ г}/\text{см}^3$). Выше этой температуры наблюдается обычная для многих кристаллических полимеров зависимость: скорость звука при $T = \text{const}$ возрастает с увеличением кристалличности. Интересно, что ниже -50° механические потери ($\tg \delta$) в ПЭВД и ПЭНД практически одинаковы. Выше -50° $\tg \delta$ в ПЭВД существенно превышает $\tg \delta$ в ПЭНД. Известно [2], что вопрос о температуре стеклования аморфной прослойки в полиэтилене является спорным. Мы предполагаем, что аномальная зависимость скорости звука и динамического модуля от кристалличности при температурах ниже -50° объясняется изменением эффективности межмолекулярного взаимодействия в аморфной прослойке полиэтилена. Отсюда следует, что своеобразная «точка инверсии» (-50°), в которой изменяется характер зависимости скорости звука и динамического модуля от температуры, и является температурой стеклования аморфных областей полиэтилена.

Поступило в редакцию
18 XI 1969

И. И. Перепечко, Л. А. Квачева

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед., **Б9**, 116, 1967.
2. S. G. Turley, N. Keskiula, J. Polymer Sci., C14, 69, 1966.

УДК 678-13:621.317

О ВЗАИМОСВЯЗИ ВЕЛИЧИН ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ МОНОМЕРОВ С КОНСТАНТАМИ ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Глубокоуважаемый редактор!

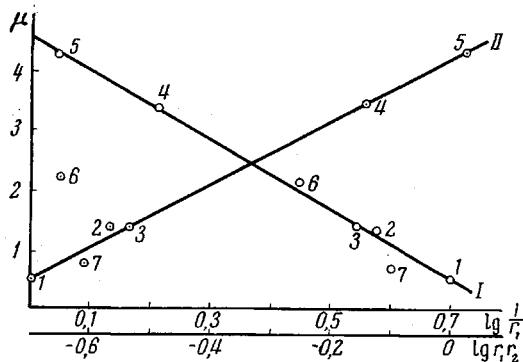
Константы сополимеризации r_1 и r_2 , а также параметры Q (удельная активность мономеров, определяемая стабилизацией получаемых радикалов и стерическими эффектами) и e (полярность мономеров и их радикалов), хотя и позволяют судить об активности мономеров в реакциях сополимеризации, но не связаны непосредственно со многими физическими константами мономеров, определяющими их электронное строение. Поэтому неоднократно делались попытки установить связь между константами, характеризующими влияние различных электронных эффектов в мономерах и константами сополимеризации этих мономеров [1—3]. В качестве таких постоянных можно, в частности, взять величины дипольных моментов [4]. Последние все чаще используются для выявления и изучения таких электронных эффектов, как индукционный эффект и эффект сопряжения в различных его проявлениях.

Нами проведена корреляция величин относительных активностей замещенных стиролов (M_2) со стиролом (M_1) с величинами дипольных моментов μ .

Использование корреляций дипольных моментов при оценке сополимеризационной способности мономеров правомерно, очевидно, только в

случае наличия сопряжения полярной группы, ответственной за изменение дипольного момента, с π-системами непредельной (этиленовой, диеновой) связи мономера.

В случае отсутствия такого сопряжения величины μ могут быть использованы лишь для качественной оценки и сопоставления констант сополимеризации (например для более обоснованного выбора величины e , характеризующей полярность мономера и радикала).



Зависимость $\lg r_1 r_2$ (I) и $\lg 1/r_1$ (II) при сополимеризации M_2 с M_1 от μ :

1 — стирол; 2 — *n*-хлорстирол; 3 — *n*-бромстирол; 4 — *n*-цианстирол; 5 — *n*-нитrostирол; 6 — *n*-диметиламиностирол; 7 — *n*-метилстирол

(*n*-N(CH₃)₂), удовлетворительная корреляция ($r = 0,994$; $\rho = 0,184$; $s = 0,0565$). Величины $\lg r_1 r_2$ также хорошо коррелируются со значениями дипольных моментов соответствующих мономеров ($r = 0,987$; $\rho = 0,163$, $s = 0,0428$).

Полученные зависимости свидетельствуют о взаимосвязи дипольных моментов и величин констант сополимеризации и могут быть использованы для более полной характеристики мономеров при сополимеризации.

Поступило в редакцию
8 XII 1969

*K. A. Макаров, A. F. Николаев,
T. K. Соловьева*

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Walling, E. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948.
2. Б. Лятуsek, Т. К. Соловьева, К. А. Макаров, Сб. Реакционная способность органических соединений, изд-во Тартуского ун-та, 4, 755, 1967.
3. Б. А. Зайцев, Диссертация, 1969.
4. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, изд-во «Высшая школа», 1965.