

относительно длинных молекул со сравнительно меньшей вероятностью циклизации. Пятикратное уменьшение концентрации мономера в пределах точности измерений не влияет на степень циклизации. При проведении поликонденсации в метаноле или ацетоне (таблица) имеет место осаждение полимера (из-за ограниченной растворимости в этих растворителях), вследствие чего уменьшаются значения $M_{ист}$ и $M_{каж}$, однако при этом сохраняется высокая степень циклизации до 84%.

Таким образом, в принятых условиях окислительного сочетания α , ω -диацетиленовых соединений с концевыми третичными ацетиленовыми группировками преимущественно протекает циклизация, и при этом замыкание длинных макромолекул в полимерные макроциклы происходит одновременно с образованием линейных цепей.

Выводы

1. На примере окислительной дегидрополиконденсации формалия ментил-трет.бутилэтинилкарбинала исследовано влияние различных факторов — температуры, концентрации мономера и катализатора, а также продолжительности и среды реакции на степень циклизации и свойства полученных полимеров.

2. Показано, что во всех случаях преимущественно происходит циклизация, которая протекает одновременно с образованием линейных цепей.

Институт органической
химии АН АрмССР

Поступила в редакцию
20 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, том. I, стр. 199; Арм. химич. ж., 22, 858, 1969.
- Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1969, стр. 87.
- Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., Б12, 611, 1970.

УДК 541.64:53

О СВЯЗИ МЕЖДУ ПЛОТНОСТАМИ ПОЛИМЕРОВ В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова

При исследовании свойств полимеров весьма важны хотя бы ориентировочные сведения о степени их кристалличности. Наиболее распространенный и точный метод определения степени кристалличности основан на сопоставлении плотностей частично закристаллизованного образца данного полимера ρ , аморфного ρ_a и полностью закристаллизованного ρ_k . Величины ρ и ρ_a для любого кристаллизующегося полимера, способного к «закалке» в стеклообразном состоянии, могут быть легко измерены. Плотность ρ_k рассчитывается из данных о кристаллической ячейке, которые для вновь синтезированных полимеров неизвестны и могут быть получены лишь после трудоемкого рентгенографического исследования.

Пытаясь обойти эту трудность, мы проанализировали данные о величинах ρ_a и ρ_k , приведенных к нормальной температуре, имеющиеся в наиболее полной современной сводке кристаллографических сведений о

полимерах в таблицах Миллера [1]. Оказалось, что между ρ_a и ρ_k существует четкая однозначная зависимость, общая для всех полимеров самого разного химического строения. На рисунке она представлена графически для 31 полимера разных классов. Плотности их варьируют практически во всем возможном для полимеров диапазоне. Для каждого из полимеров за ρ_a и ρ_k принято среднее из всех приведенных в [1] значений плотностей по разным литературным источникам. Для ряда случаев на рисунке указаны границы разброса отдельных значений плотностей. В остальных — разброс существенно меньше, указать его при данном масштабе невозможно.

Из рисунка следует, что ρ_a и ρ_k связаны линейной зависимостью, т. е. в общем случае уравнением

$$\rho_k = a + b\rho_a \quad (1)$$

Обработка приведенных данных по методу наименьших квадратов [2] дала для коэффициентов уравнения следующие средние значения и погрешности: $a = -0,11 \pm 0,05$; $b = 1,18 \pm 0,04 \text{ г}/\text{см}^3$.

По этим данным можно уверенно рассчитывать плотность ρ_k кристаллической фазы любого (по крайней мере в пределах представленных на рисунке классов) полимера по плотности его ρ_a в аморфном состоянии. По плотности ρ того же полимера в частично кристаллическом состоянии можно, пользуясь (1), определить степень кристалличности α , как

$$\alpha = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \approx \frac{\rho - \rho_a}{0,18\rho_a - 0,11} \quad (2)$$

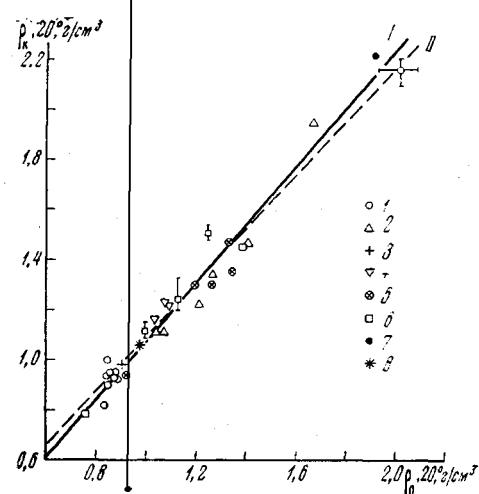
Возможностью таких расчетов дело не ограничивается. Коэффициент линейной корреляции между ρ_a и ρ_k , рассчитанный нами, оказался равным $r_{ak} = 0,98$. Это значит, что ρ_a и ρ_k связаны функционально, т. е., что существует для всех полимеров общее линейное уравнение, отражающее физическую взаимосвязь между этими величинами. Очевидно, что оно должно отличаться от эмпирического уравнения (1) только отсутствием свободного члена

$$\rho_k = q\rho_a, \quad (3)$$

так как невозможно, чтобы $\rho_k \neq 0$ при $\rho_a = 0$. Об этом же свидетельствует и то, что коэффициент a в (1) численно мал, а относительная его погрешность велика. Расчет по методу наименьших квадратов дал для коэффициента q значение, равное $1,09 \pm 0,04$.

Из рисунка видно, что для расчета степени кристалличности (имея в виду обычную точность ее определения) можно в равной мере пользоваться и уравнением (3). Тогда

$$\alpha \approx \frac{\rho - \rho_a}{0,09\rho_a} \quad (4)$$



Зависимость между плотностями в аморфном и кристаллическом состояниях для разных полимеров по данным, приведенным в работе [1]:

I — средняя зависимость по уравнению (1), II — то же по уравнению (3); 1 — полиолефины, 2 — поливинили, 3 — полидиены, 4 — полиамиды, 5 — полизэфиры, 6 — поликсиды, 7 — полифосфонитрилхлорид, 8 — полидиметилсилоксан

Физический смысл уравнения (3) заключается в том, что относительное изменение плотности $\delta\rho$ при переходе от стеклообразного к кристаллическому состоянию для всех полимеров приблизительно одинаково и численно равно $q^{-1} \approx 0,09$. То же самое можно сказать о плотности упаковки полимеров в кристаллическом состоянии. Действительно, в работе [3] на примере большого числа разнообразных полимеров показано, что в аморфном состоянии коэффициент упаковки K_a практически не зависит от химического строения и равен $\sim 0,68$. Коэффициент упаковки K_a определяется, как

$$K_a = \frac{V_c}{V_a} = \rho_a V_c, \quad (5)$$

где V_c — собственный удельный объем мономерного звена, V_a — удельный объем полимера в аморфном состоянии. Из (3) и (5) следует, что постоянен и коэффициент упаковки K_k в кристаллическом состоянии

$$K_k = q K_a \approx 0,74$$

Выводы

- Плотности полимеров в аморфном и кристаллическом состоянии связаны простым линейным соотношением.
- Коэффициент упаковки в кристаллическом состоянии для всех полимеров в первом приближении одинаков.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

- I. V. Grandine, E. Immergut ed., *Polymer Handbook*, p. III, N. Y., 1966.
- Б. М. Щиголов, Математическая обработка наблюдений, изд-во «Наука», 1969.
- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.

УДК 541(64+459):532.77

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА БРОМИСТЫХ 1-АЛКИЛАМИДОВ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СКОРОСТЬ РАСПАДА ПЕРЕКИСЕЙ В ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*A. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, Н. Н. Заяц,
Н. Н. Кириченко, П. И. Чебан*

Изучение распада перекисей в водных растворах коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляет значительный интерес в связи с проблемами инициирования эмульсионной полимеризации. Это особенно касается случая, когда эмульгатор активирует распад перекиси в результате химического взаимодействия с ней.

Ранее нами было изучено разложение гидроперекиси кумола в водных растворах бромистых 1-цетилпиридиниев и их производных в зависимости от природы заместителя в пиридиниевом цикле [1]. Показано, что наиболее эффективными активаторами являются те четвертичные пиридиниевые соли, у которых α -углеродные атомы цикла проявляют максимальную электрофильную активность. К таким соединениям принадлежат галоид 1-алкиламиды никотиновой кислоты.