

Полиэфиры, содержащие ферроценовые группы, в отличие от известных типов ненасыщенных полимеров могут быть отверждены при обычной температуре различными перекисями, в том числе и жидкими (например, перекись метилэтилкетона). Сополимеризацию с непредельными мономерами (стирол, диметакрилат триэтиленгликоля ТГМ-З, дивиниладипат и т. д.) можно проводить при 0° и даже ниже, при этом отпадает необходимость в использовании дополнительных ускоряющих систем. Отверждение идет быстро, с экзотермическим эффектом, а полученные продукты обладают высокой теплостойкостью и хорошими физико-механическими показателями (таблица).

*В. П. Редько, В. К. Скубин,
Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак*

Поступило в редакцию
27 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Позин, И. М. Альшиц, Пласт. массы, 1966, № 7, 12.
2. П. З. Ли, З. В. Михайлова, Л. В. Быкова, Пласт. массы, 1966, № 6, 19.
3. А. Н. Несмеянов, Химия ферроцена, изд-во «Наука», 1969, стр. 429.

УДК 541.64:539.194

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ФЛУКТУАЦИОННОЙ СЕТКИ «ЗАХЛЕСТОВ» НА ДИФФУЗИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Глубокоуважаемый редактор!

В основе молекулярной интерпретации вязкоупругих свойств растворов и расплавов полимеров [1] лежит понятие о флюктуационной сетке «захлестов» («зацеплений»), которые затрудняют диффузионное движение полимерных цепей. Действительно, проведенные расчеты [2] показали, что коэффициент диффузии D цепной молекулы до образования сетки «захлестов» зависит от молекулярного веса M

$$D \sim M^{-1} \quad M < M_c, \quad (1)$$

где M_c — молекулярный вес цепи, при котором происходит образование сетки «захлестов». После образования «захлестов»

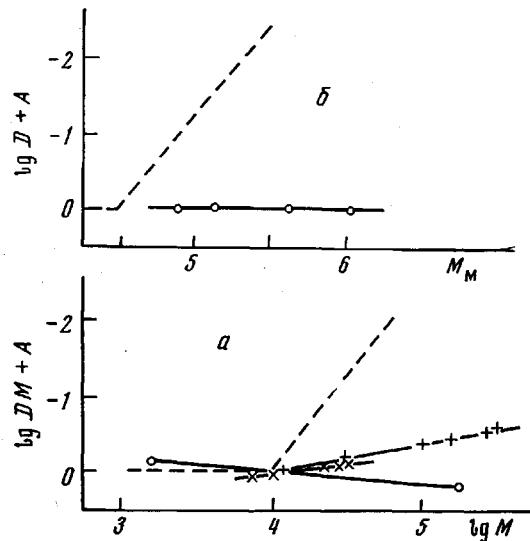
$$D \sim M^{-3.5} \quad M > M_c. \quad (2)$$

Считается [1], что эти закономерности для $D(M)$ определяют и зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η от M : при $M < M_c$ $\eta \sim M$, при $M > M_c$ $\eta \sim M^{3.5}$. По резкому изменению η от M (или от концентрации) делается вывод об образовании сетки «захлестов» (сам по себе такой метод вызывает возражения [3]).

Соотношения (1) и (2) не были проверены экспериментально. Анализ литературных данных по изучению зависимости D «меченых» полимеров от M диффундирующей макромолекулы [4–6] и зависимости D от молекулярного веса M_m полимерной матрицы, через которую происходит диффузия [7], показывает, что соотношение (2) не выполняется. На рисунке

приведены экспериментальные данные для процессов самодиффузии каучуков [4–6] и полистиролов [7]. Для наглядности экспериментальные кривые совмещены по оси ординат так, чтобы они совпадали при $M = M_c$. Значения M_c взяты из работ [7, 8]. На этом же рисунке пунктиром приведены и теоретические зависимости [2].

Расхождение теоретических и экспериментальных зависимостей $D(M)$ свидетельствует о том, что флуктуационная сетка «захлестов» не влияет



Зависимость приведенного коэффициента самодиффузии макромолекул от молекулярного веса диффундирующей цепи (a) и матрицы (б). Пунктирные прямые — теоретические; A — параметр приведения

на диффузионное движение цепных макромолекул. В связи с этим возникает необходимость уточнения механизма диффузионного движения цепных макромолекул и пересмотра молекулярной интерпретации некоторых физико-механических свойств растворов и расплавов полимеров.

Автор выражает благодарность за критические замечания М. А. Лобанову, Л. Л. Сульженко.

В. П. Будтов

Поступило в редакцию
3 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. F. Bueche, J. Chem. Phys., 20, 1959, 1952; 25, 599, 1956.
3. В. П. Будтов, Высокомолек. соед. Б14, 589, 1972.
4. С. Е. Бреслер, Р. М. Захаров, С. В. Кириллов, Высокомолек. соед., 3, 1073, 1962.
5. J. Skewis, Rubber Chem. and Technol., 39, 216, 1966.
6. И. Л. Шумрак, Высокомолек. соед., Б13, 819, 1971.
7. F. Bueche, J. Chem. Phys., 48, 1410, 1968.
8. R. Porter, J. Johnson, Chem. Rev., 66, 1, 1966.