

Таблица 2

Количество и соотношение летучих продуктов при конденсации  
 $[RSi(OH)_2OB]_2Mg$

R	Количество израсходованных групп, мол. %			R	Мольное соотношение $H_2O : RH$		
	OH						
	на образование $H_2O$	на образование RH	суммарное				
$CH_3$	28,6	24,5	53,1	48,1	1:1,68		
$CH_2=CH$	12,0	32,4	44,4	64,9	1:5,4		
$C_2H_5$	15,0	28,5	43,5	57,1	1:3,8		
$C_6H_5$	34,0	34,8	68,8	69,7	1:2,05		

ное положение между двумя рассмотренными ранее группами соединений.

Такое нивелирование свойств органических групп у атома кремния происходит в данном случае потому, что исследованные магнийоргансилоксаны содержат в качестве гетероатома магний, обладающий существенно более низкой координационной способностью, чем исследованные ранее в аналогичных соединениях алюминий, титан и олово [4]. Полученные результаты, на наш взгляд, дополнительно подтверждают предложенную ранее схему термической устойчивости органических групп у атома кремния в полиорганометаллоксанах.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Высокомолек. соед., 6, 1505, 1964.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Г. М. Панченков, И. М. Колесников, М. М. Левицкий, Е. Г. Рупп, Высокомолек. соед., A17, 108, 1975.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 114, 1005, 1957.
4. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1959.

УДК 541.64 : 536.58

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИ-*n*-АЛКИЛАКРИЛАТОВ И ПОЛИ-*n*-АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

*В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон*

Установление определенной аналитической зависимости между такими термодинамическими параметрами, как температура, энталпия, энтропия плавления и числом атомов углерода в молекулах длинноцепочечных соединений (*n*-парафины [1], *n*-алифатические спирты [2]) представляют значительный научный интерес в силу предсказательной значимости таких соотношений.

Известно, что для гомологического ряда *n*-парафинов соотношение между длиной молекул *n* и температурой плавления  $T_{пл}$  парыфина лучше всего описывается уравнением

$$T_{пл} = T_{пл}^{\circ} \left( \frac{n+a}{n+b} \right), \quad (1)$$

где *a* и *b* — константы,  $T_{пл}^{\circ}$  — так называемая предельная температура (или температура конвергенции), соответствующая плавлению парыфина с бесконечно большим молекулярным весом, в пределе это  $T_{пл}$  полиэтилена

(ПЭ). Для случая *n*-парабинов, кристаллизующихся в орторомбической решетке, указанные параметры имеют следующие значения:  $T_{пл}^{\circ}=414,3^{\circ}$  К,  $a=-1,5$  и  $b=5,0$  [1].

Учитывая, что кристаллизация гребнеобразных полимеров осуществляется только за счет упаковки боковых *n*-метиленовых разветвлений [3, 4], которые по существу являются аналогами молекул *n*-парабинов, мы пытались использовать уравнение (1) для расчета значений  $T_{пл}^{\circ}$ ,  $a$  и  $b$ , исходя из экспериментально полученных значений  $T_{пл}$  полимергомологов акрилового и метакрилового рядов [4].

Необходимым условием возможности использования уравнения (1) применительно к описанию зависимости  $T_{пл}$  от  $n$  является идентичность кристаллической структуры длинноцепочечных гомологов. Как известно [3], кристаллизация боковых цепей всех гомологов гребнеобразных поли-*n*-алкилакрилатов (ПА) и поли-*n*-алкилметакрилатов (ПМА) осуществляется в гексагональной решетке, что удовлетворяет вышеуказанному условию.

Для расчета указанных параметров уравнение (1) преобразовывали к виду

$$bT_{пл}-nT_{пл}^{\circ}+nT_{пл}-aT_{пл}^{\circ}=0 \quad (2)$$

Выражение (2) представляет собой уравнение плоскости в координатах  $T_{пл}$ ,  $nT_{пл}^{\circ}$  и  $n$ . Используя метод наименьших квадратов [5], находим неизвестные параметры уравнения (1), значения которых для ПА и ПМА представлены ниже.

Параметр	$T_{пл}^{\circ}$ , °К	$a$	$b$
ПА	$406,90 \pm 7,60$	$-5,70 \pm 0,63$	$-2,57 \pm 1,06$
ПМА	$401,98 \pm 4,39$	$-7,60 \pm 0,25$	$-4,62 \pm 0,46$

Полученные значения температуры конвергенции для ПА и ПМА близки и «перекрываются» в пределах рассчитанных ошибок (при этом относительная ошибка в определении  $T_{пл}^{\circ}$  весьма невелика и составляет в среднем для обоих типов полимеров менее 2%). Как видно, значения  $T_{пл}^{\circ}$  для ПА и ПМА отличны от  $T_{пл}^{\circ}$  линейных парабинов, кристаллизую-

#### Экспериментальные и рассчитанные значения $T_{пл}^{\circ}$ для некоторых ПА и ПМА

Число атомов углерода в алкильной группе	$T_{пл}^{\circ}$ , °К			
	ПА		ПМА	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено
12	271	270,9	238	237,5
14	—	—	272	272,5
16	311	311,4	295	295,3
17	319	318,1	—	—
18	323	323,8	311	311,3
22	341	340,9	332	332,1

щихся в орторомбической форме, и значительно ближе (особенно для ПА) к  $T_{пл}^{\circ}$  парабинов, кристаллизующихся в гексагональной форме, для которых рассчитанные в [6] параметры уравнения (1) равны:  $T_{пл}^{\circ}=408,0^{\circ}$ ;  $a=-2,16$  и  $b=3,52$ . К сожалению, авторы [6] не приводят значений ошибок в определении указанных параметров, что затрудняет сопоставление температур конвергенции и констант  $a$  и  $b$  для гексагональной формы парабинов и исследованных нами ПА и ПМА. Тем не менее рассмотрение величины  $T_{пл}^{\circ}$  представляет значительный интерес.

Рассчитанное значение температуры конвергенции по своему физическому смыслу должно соответствовать гипотетической (и еще не определенной экспериментально)  $T_{\text{пл}}$  гексагональной формы ПЭ, которая обнаруживается рентгенографическим методом при особых условиях кристаллизации ПЭ при  $\gamma$ -облучении [7, 8]. Экспериментальное нахождение  $T_{\text{пл}}^{\circ}$  гексагональной модификации ПЭ дало бы возможность оценить правильность рассмотренных выше расчетов  $T_{\text{пл}}^{\circ}$ . Кроме того, критерием точности рассчитанных параметров уравнения (1), и в частности  $T_{\text{пл}}^{\circ}$ , могло бы служить сопоставление рассчитанных и экспериментально определенных температур плавления полимергомологов ряда ПА и ПМА. Используя полученные нами параметры ( $T_{\text{пл}}^{\circ}=406,90^{\circ}\text{К}$ ,  $a=-5,70$  и  $b=-2,57$  для ПА и  $T_{\text{пл}}^{\circ}=401,98^{\circ}\text{К}$ ,  $a=-7,60$  и  $b=-4,62$  для ПМА), мы рассчитали значения  $T_{\text{пл}}$  полимергомологов вышеуказанных рядов и сравнили их с экспериментальными данными.

Как видно из таблицы, максимальное отклонение рассчитанных и экспериментальных значений температур плавления составляет всего  $0,9^{\circ}\text{К}$ . Учитывая, что точность определения  $T_{\text{пл}}$  полимеров сильно зависит от условий кристаллизации и экспериментальных методов их оценки (и в некоторых случаях может достигать нескольких градусов), полученное нами соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями  $T_{\text{пл}}$  следует признать достаточно хорошим.

Таким образом, рассчитанные нами параметры уравнения (1) дают возможность использовать их для расчета и предсказания температур плавления в ряду гребнеобразных полимеров акрилового и метакрилового ряда.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
28 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. G. Broadhurst, J. Res. Nat. Bur. Standards, **A66**, 241, 1962.
2. А. Уббелоде, Плавление и кристаллическая структура, «Мир», 1969, стр. 154.
3. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A10**, 216, 1968.
4. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
5. Б. М. Щиголев, Математическая обработка наблюдений, «Наука», 1969.
6. E. F. Jordan, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **10**, 3347, 1972.
7. H. Orth, E. Fischer, Makromolek. Chem., **88**, 188, 1965.
8. E. L. Thomas, S. L. Sass, Makromolek. Chem., **164**, 333, 1973.

УДК 541.64 : 543.51

#### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

*Л. Л. Ясина, В. С. Пудов*

Несмотря на то что есть ряд работ [1–4], посвященных фоторазложению полиформальдегида (ПФА), реакции, происходящие в самом начале процесса, исследованы мало. В настоящей работе с помощью масс-спектрометрического метода анализа изучены первые стадии фотолиза ПФА.

В работе использовали ацетилированный ПФА (ПФА-диацетат) с молекулярным весом  $\sim 40\,000$  (степень ацетилирования 96–98%, кристалличность 60%, зольность  $1 \cdot 10^{-2}\%$ ) и сополимер формальдегида (ФА) с диоксоланом с незащищенным ОН-концами (ПФА-ОН) с молекулярным весом 40 000 (содержание диоксолана – 2%,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ -концы, кристалличность 60%, зольность  $1 \cdot 10^{-3}\%$ ). Пленки полимеров готовили прессованием порошков в инертной атмосфере при давлении 140 atm и  $160^{\circ}$  в течение 2,5 мин. Анализ продуктов фотолиза и измерение скоростей газовыделения проводили на масс-спектрометре МХ-1303 способом, описанным в [5]. Пленки полимеров освещали фильтрованным ( $300 < \lambda < 420 \text{ нм}$ ) и полным светом лампы