

критическом значении β^* имеет место переход к кристаллизации с разворачиванием цепей, что вызывает резкое уменьшение и последующий слабый рост $[\alpha]$ с увеличением β .

Ниже приводятся результаты непосредственного определения зависимости степени кристалличности для двух различных полимеров — слегка спицтых полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полихлоропрена (ПХП), ориентированных в расплаве (ПЭВД при 120 и ПХП при 70°) и закристаллизованных в изотермических условиях (ПЭВД при 90 и ПХП при -4°). Плотность ПЭВД определяли в градиентной колонке, а относительную степень кристалличности A для ПХП — по интенсивности рентгеновского рассеяния. Зависимости ρ и A от степени ориентации в расплаве λ приведены на рис. 2. Помимо хорошего совпадения экспериментальных зависимостей рис. 2 с теоретической зависимостью $[\alpha]$ от степени молекулярной ориентации, по положению максимумов на рисунке можно провести некоторые оценки. Принимая, что в исходном состоянии h равно среднеквадратичному значению, можно для пересчета найти $\lambda = \beta N^{1/2}$ (N — число сегментов между спицами, равное в нашем случае для ПЭВД ≈ 55 , а для ПХП ≈ 710). Для ПЭВД $\gamma \approx 0,2$ и для ПХП $\approx 0,04$, соответствующие $l^* \approx 25 \text{ \AA}$ и $\approx 200 \text{ \AA}$, что достаточно хорошо согласуется с данными для ПЭВД и ПХП рентгенографических оценок по малоугловому рассеянию в первом случае и из полуширины рефлексов — во втором.

Таким образом, экспериментально доказана предполагаемая необычная зависимость степени кристалличности от степени сворачнутости макромолекул [1,2].

Авторы благодарны В. И. Поддубному за помощь в проведении некоторых расчетов.

В. Г. Баранов, А. А. Мартirosyan,
С. Я. Френкель

Поступило в редакцию
20 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Баранов, Международный симпозиум по химич. волокнам, Калинин, 1974, т. 1, стр. 11.
2. Г. К. Ельяшевич, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Физика твердого тела, 16, 2071, 1974.
3. В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, Г. Т. Ованесов, Ю. К. Кабалян, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 217, 119, 1974.

УДК 541 (64 + 24)

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИ-1,3-ДИОКСОЛАНА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Нами было исследовано изменение молекулярно-весового распределения (МВР) поли-1,3-диоксолана (ПДО) в процессе его термической деструкции (вакуум, блок, 290° [1]) гель-проникающей хроматографией (\bar{M}_w/\bar{M}_n исходного полимера $\approx 1,5$). Хроматограф (Waters G-200) градуировали по узким фракциям ПДО, полученным экстракцией из тонкой полимерной пленки на стекле [2]. Обсчет хроматограмм для получения МВР проведен на БЭСМ-б с учетом приборного уширения и асимметрии кривых элюирования индивидуальных веществ [3]. Термораспад ПДО сопровождается резким падением среднечисленного молекулярного веса и сужением МВР, что не укладывается в рамки представлений о «наиболее вероятном»

распределении ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$), к которому должно стремиться МВР полимера при термораспаде по «закону случая», независимо от исходной функции распределения [4].

Время, мин.	0	10	20	30	55
$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	50,8	20,2	15,8	11	7
$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	76	30	21,5	13,1	8,6
\bar{M}_w/\bar{M}_n	1,49	1,43	1,36	1,20	1,23

Наблюдаемое сужение МВР нельзя объяснить ни испарением олигомеров из зоны реакции, ни возможной ошибкой в определении константы приборного уширения. Остается предположить, что оно связано с механизмом деструкции. Одним из возможных вариантов его объяснения является предположение о зависимости константы скорости разрыва макромолекулы от ее длины. В соответствии с этим предположением деструкционный акт для более длинной цепи в пересчете на одно мономерное звено является более предпочтительным. Другой допустимой причиной могло быть влияние на деструкцию надмолекулярной структуры полимера в расплаве.

Е. Н. Кумпаненко, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян

Поступило в редакцию
25 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. Н. Кумпаненко, А. И. Варшавская, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2375, 1970.*
2. *В. И. Балуев, Р. А. Шляхтер, М. П. Апухтина, Высокомолек. соед., B10, 147, 1968.*
3. *Н. Т. Гаганов, Сб. докладов Всесоюзного семинара по жидкостной хроматографии, Черноголовка, 1974.*
4. *А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед. A10, 1475, 1968.*

УДК 541.64:547.254.31

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БАРИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИATORA

Нами исследовалась возможность применения бариевой соли димерного дианиона дифенилэтилена BaR_2 [1] в качестве инициатора анионной полимеризации некоторых полярных мономеров в гомогенных условиях. Полученные результаты представлены в таблице.

Полимеризация полярных мономеров под действием BaR_2 при комнатной температуре

(Концентрация мономеров 2–4 моль/л, инициатора — $(1–3) \cdot 10^{-3}$ г-экв/л)

Мономер	Раство- ритель	Время реакции, часы	Выход полими- ра, %	Примечание
MMA	ТГФ	1	30	
MMA + стирол (1 : 1)	»	0,2	20	Гомополимер MMA
MMA	Бензол	24	70	
MMA + стирол (1 : 1)	»	24	50	Гомополимер MMA
Винилхлорид	Толуол	100	0	Быстрое разложение инициатора
Хлоропрен	Бензол	7	0	То же