

разом, упомянутое выше различие между двумя типами полиамидов становится еще более резко выраженным. Естественно, что как и другие косвенные методы, сорбционный метод не может рассматриваться в качестве единственного критерия для установления истинного строения рассматриваемых полимеров. Тем не менее, исключительно большое различие в сорбционной способности и в рассчитанных на основании сорбционных кривых значений удельной поверхности и суммарного объема пор, а также результаты электронно-микроскопических исследований дают основание считать приведенную выше гипотезу о характере строения студнеобразных систем и последующей их трансформации при удалении жидкости достаточно правдоподобной и согласующейся с другими сведениями о свойствах и поведении этих волокон.

Авторы приносят благодарность А. В. Волохиной, В. Д. Калмыковой, Т. С. Соколовой за предоставленные образцы волокон из жесткоденных полимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
7 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Сокира, С. Г. Ефимова, А. И. Корецкая, Т. С. Соколова, В. Д. Калмыкова., Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 50.
2. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинта, Изд-во МГУ, 1973, стр. 198.
3. С. П. Папков, С. И. Бандурян, М. М. Йовлева, Высокомолек. соед., B15, 370, 1973.
4. H. Flath, Faserforsch. und Textiltechn., 21, 229, 1970.

УДК 541.64:537.2

#### ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИАЛКИЛАКРИЛАТОВ

Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова,  
В. П. Шибаев, Н. А. Платэ

Известно, что ряд специфических свойств гребнеобразных полимеров: в растворе и в блоке (структурообразование в разбавленных растворах, гелеобразование, кристаллизация) обусловлены только наличием длинных боковых ответвлений и предопределяются их упорядоченностью на молекулярном уровне [1].

Существенное влияние на структуру и свойства гребнеобразных полимеров оказывает также химическое строение основной цепи и участка крепления *n*-алифатических цепей, что проявляется, например, в различии параметров внутримолекулярной подвижности полиоктадецилакриламида по сравнению с длинноцепочечными гомологами ряда полиалкилметакрилатов [2], а также в различии характера кристаллической упаковки в рядах полиалкилакрилатов (ПА-*n*) и полиалкилметакрилатов (ПМА-*n*)\*. Можно предполагать, что в основе этих явлений лежит различное конформационное состояние данных макромолекул, которое определяется химическим строением всего мономерного звена. С этой точки зрения представляет интерес исследование и сопоставление конформационных характеристик гребнеобразных полимеров различной химической структуры. Перспективным является в данном случае исследование дипольных моментов и температурных коэффициентов дипольных моментов (ТКДМ), которые непосредственно фиксируют близкодействие в полимерной цепи.

\* *n* – число атомов углерода в алкильной группе.

Рис. 1. Температурная зависимость  $\alpha$  для бутилового (1) и цетилового эфиров пропионовой кислоты (2) в толуоле

Рис. 2. Температурная зависимость параметров  $\alpha$  (а) и  $\beta$  (б) для ПА-1 (1), ПА-4 (2), ПА-7 (3) и ПА-16 (4) в толуоле

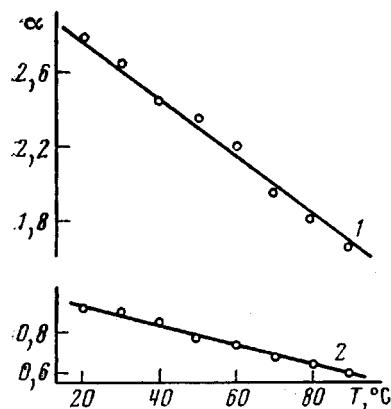


Рис. 1

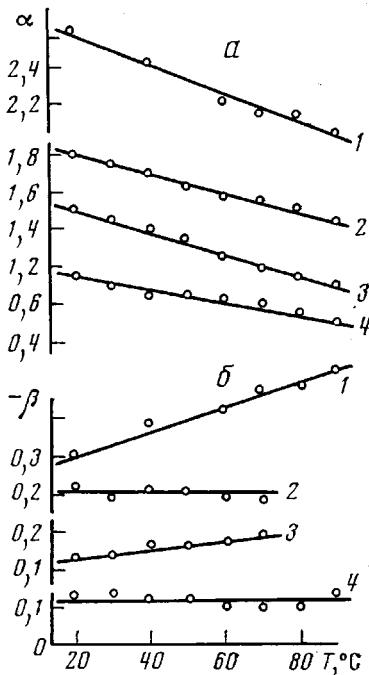


Рис. 2

[3]. Ранее было проведено исследование ТКДМ гребнеобразных полимеров гомологического ряда ПМА- $n$  [4]. В данной работе приведены результаты исследования ТКДМ полимеров гомологического ряда ПА- $n$  с  $n=1, 4, 7, 16$  и их гидрированных мономеров — соответствующих эфиров пропионовой кислоты.

Дипольные моменты гидрированных мономеров и полимеров определяли в их разбавленных растворах с экстраполяцией на бесконечное разбавление по методу Дебая [5].

Расчет дипольных моментов проводили по формулам

$$\mu = 0,0128 \{ (P_{2\infty} - R_D) T \}^{1/2} \quad (1)$$

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha v_0}{(\varepsilon_0 + 2)^2} \cdot M + (v_0 + \beta) \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot M, \quad (2)$$

где  $\mu$  — дипольный момент;  $R_D$  — мольная рефракция,  $P_{2\infty}$ ,  $\varepsilon_0$  и  $v_0$  — мольная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении соответственно;  $\alpha = (de/dw_2)_{w_2=0}$  и  $\beta = (dv/dw_2)_{w_2=0}$  определяются из зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации вещества в растворе  $w_2$ .

Методика измерения диэлектрической проницаемости и удельного объема в интервале температур 20–100° описана ранее [6]. Измерения проводили в толуоле, который является хорошим растворителем для всех гомологов ряда ПА- $n$ . Зависимость диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов от концентрации для всех изученных в работе полимеров и мономеров в исследуемом интервале была линейной, что позволило получить значения инкремента диэлектрической проницаемости  $(de/dw_2)_{w_2=0} = \alpha$  и удельного объема  $(dv/dw_2)_{w_2=0} = \beta$ .

На рис. 1, 2 приведены зависимости величин  $\alpha$  и  $\beta$  для полимеров и их гидрированных мономеров в температурном интервале 20–90°. Во всех случаях наблюдается линейная зависимость этих параметров от температуры. По данным рис. 1, 2 были рассчитаны дипольные моменты по формулам (1) и (2).

Из рис. 3, на котором приведены результаты исследования дипольных моментов ПА-1, ПА-4, ПА-7 и ПА-16 и гидрированных мономеров А-4 и А-16, видно, что дипольный момент полимеров слабо меняется при повышении температуры. Это соответствует малому положительному по

знаку ТКДМ, величина которого  $d \ln \mu^2 / dT$  не превышает  $1 \cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$  для всех гомологов. Практически постоянное и малое значение этой величины для полимеров ряда ПА указывает на их большую конформационную стабильность и идентичность условий внутреннего вращения во всех гомологах этого ряда. Положительное значение температурного коэффициента дипольного момента свидетельствует о преобладании конформаций с частично компенсированными значениями дипольного момента во всех гомологах как низших, так и с длинной боковой цепью [3].

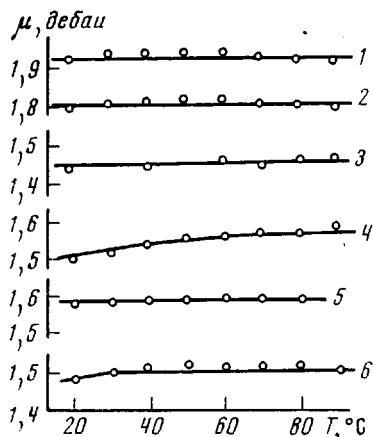


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость дипольных моментов эфиров пропионовой кислоты с  $n=4$  (1), 16 (2) и ПА-1 (3), ПА-4 (4), ПА-7 (5) и ПА-16 (6) в толуоле

Рис. 4. Температурная зависимость  $g$  для ПА-4 (1), ПМА-4 (1') и ПА-16 (2) и ПМА-16 (2')

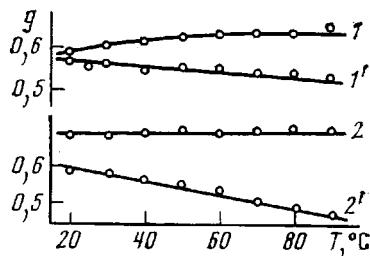


Рис. 4

Исследование температурного коэффициента невозмущенных размеров (ТКНР) гомологов ПА- $n$  [7, 8] показало, что значение ТКНР  $> 0$  для гомологов с  $n=10$  и 16. Это свидетельствует о том, что энергетически выгодными являются более компактные конформации полимерной цепи. Данные по ТКДМ позволяют высказать предположение о том, что эти конформации реализуются при антипараллельном в среднем расположении боковых цепей макромолекулы, при котором наиболее вероятна взаимная компенсация дипольных моментов.

Ранее были исследованы ТКДМ полимеров ряда ПМА- $n$ , для которых получены существенно иные закономерности изменения дипольного момента с температурой. Различия между рядами сводятся к следующему. Для полимеров ПМА- $n$  только для первого гомолога ПМА-1 ТКДМ  $> 0$ . Начиная с  $n=4$ , в отличие от ПА- $n$ , где ТКДМ  $> 0$ , для ПМА- $n$  ТКДМ  $< 0$ . Значения ТКДМ для ПМА- $n$  по абсолютной величине значительно превышают ТКДМ для ПА- $n$ . На рис. 4 приведено сопоставление результатов исследования двух гомологов ряда ПА- $n$  и ПМА- $n$  с  $n=4$  и 16. Целесообразным является рассмотрение корреляционного параметра  $g = \mu_{\text{зф}}^2 / \mu_0^2$ , где  $\mu_{\text{зф}}$  — дипольный момент, приходящийся на монозвено в полимере, и  $\mu_0$  — дипольный момент изолированного монозвена. Эта величина учитывает возможные изменения дипольного момента, связанные с внутренним вращением в боковой цепи и непосредственно отражает степень ориентации и корреляции боковых полярных групп полимерной цепи [4].

Из представленных данных видно, что зависимость  $g$  от температуры для данных рядов имеет принципиальные отличия. Уменьшение  $g$  с температурой для ряда ПМА- $n$  указывает на то, что в отличие от ряда ПА- $n$  энергетически выгодными являются конформации с менее компенсированными значениями дипольного момента. Наличие СН<sub>3</sub>-группы в  $\alpha$ -положе-

нии в полимерах ПМА-*n* является фактором, существенно влияющим на среднюю взаимную ориентацию боковых цепей, ограничивая число конформаций, при которых имеет место большая компенсация дипольного момента.

Характерно, что различия в конформационном отношении между рядами ПА-*n* и ПМА-*n* усиливаются при переходе от низших гомологов (*n*=4) к высшим (*n*=16). Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что различия в химической структуре мономерного звена двух рядов предопределяют конформационные особенности, которые могут проявляться в ряде свойств на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.
2. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. А. Платэ, Сб. Карбокефилые высокомолекулярные соединения, «Наука», в печати.
3. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
4. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б17, 397, 1975.
5. J. Halverstadt, W. Kumler, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2988, 1942.
6. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., А12, 1315, 1970.
7. В. Е. Эскин, А. И. Киппер, Высокомолек. соед., Б13, 257, 1971.
8. Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А14, 218, 1972.

УДК 541(64+916)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА С ВОСКОМ

А. Г. Сирота, М. Д. Пукшанский, Е. Л. Виноградов,  
А. Я. Гольдман, П. А. Ильченко, В. Г. Никольский,  
Н. А. Миронов, Т. И. Трофимова

Одним из важнейших путей модификации ПЭ является его совмещение с другими полимерами [1].

Общим свойством смесей является неоднородность их структуры. Это справедливо, в частности, по отношению к смесям ПЭ с другими аморфно-кристаллическими полиолефинами.

В качестве признака микронеоднородности указывают разделенную кристаллизацию компонентов смеси [2, 3]. Представляется важным охарактеризовать, кроме кристаллических образований в смесях, также аморфные области, строение которых может существенно определять свойства композиционного материала.

В данной работе изучали смесь полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и низкомолекулярного воска, полученного при термической деструкции ПЭВД в среде инертного газа. Для этой смеси характерно сочетание хорошей перерабатываемости в изделия с повышенной стойкостью к растрескиванию.

Для приготовления смесей использовали ПЭВД марки 17802-015 (ГОСТ 16337-70) и полиэтиленовый воск, имеющий определенную по вязкости расплава среднечисленную молекулярную массу 700 [4]. Смеси готовили вальцеванием при 140° в течение 10 мин. Образцы для испытаний прессовали при 160° и давлении 50 кГ/см<sup>2</sup>. Плотность материалов определяли методом волюметрического титрования в смеси вода — этиловый спирт.