

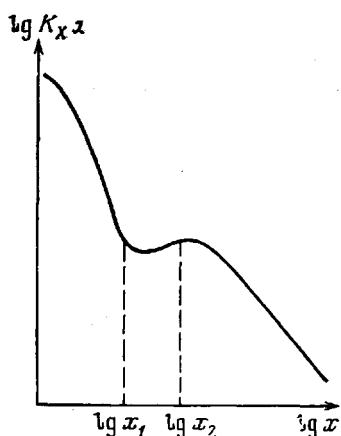
3. А. В. Данилова, В. М. Голубев, О. А. Ольховников, Н. П. Самойлова, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., *B18*, 194, 1976.
4. D. Mandelkern, P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, *20*, 212, 1952.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
6. W. Archibald, *J. Phys. Chem.*, *51*, 1204, 1974.
7. S. Huang, E. Hellmuth, *Polymer Preprints*, *15*, 505, 1974.
8. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, *C1*, 137, 1963.
9. Г. А. Кузнецов, Н. И. Никифоров, В. П. Лебедев, В. Г. Журавлев, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., *A16*, 2711, 1974.
10. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, *227*, 1379, 1976.
11. M. Arpin, C. Strazielle, *Makromolek. Chem.*, *177*, 581, 1976.

УДК 541.64:539.199

К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ ЗАВИСИМОСТИ РАВНОВЕСНЫХ КОНСТАНТ МАКРОЦИКЛИЗАЦИИ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ

Халатур П. Г., Степаньян А. Е.

Исследование процесса равновесной макроциклизации в гетероцепочных полимерах, способных к внутри- или межцепному обмену, позволяет получить характеристики конформационного состояния макромолекул в растворе и в блоке. Из экспериментальных данных [1–3] известно, что для ряда полимерных систем равновесная константа макроциклизации K_x не является монотонно убывающей функцией числа мономерных звеньев x , как это предсказывает теория [4, 5]. При некотором значении x , характерном для каждого полимера, на графике зависимости $\lg K_x$ от $\lg x$ наблюдается перегиб, подобный изображенному на рисунке.



Зависимость логарифма равновесной константы макроциклизации от логарифма числа мономерных звеньев в цепи

Мы предположили, что перегиб связан с дальними внутримолекулярными взаимодействиями, которые в условиях проведения экспериментов [1–3] (концентрированные растворы или расплав) не скомпенсированы межмолекулярными взаимодействиями типа полимер – растворитель или полимер – полимер. В этих условиях при достижении определенной длины цепи x_1 возможен переход от квазиупорядоченной вытянутой конформации *A*, свойственной коротким цепям, к статистическому клубку *B*.

При $x < x_1$ увеличение размеров макромолекулы приводит к быстрому росту среднеквадратичного расстояния между ее концами и, следовательно, к уменьшению K_x . Такой характер зависимости нарушается при достижении критической длины цепи x_1 , когда силы внутримолекулярного притяжения в области x_1 — x_2 обусловливают переход от конформации *A* к конформации *B*, с чем и связано некоторое увеличение K_x (рисунок). Последующее уменьшение K_x вызвано ростом среднеквадратичного расстояния между концами цепи по мере увеличения размеров клубка *B*. Для конформации *A* характерно значительное отличие распределения вектора, соединяющего концы макромолекулы, от гауссового. Для конформации *B* это отличие невелико. Поэтому величины K_x , найденные в соответствии

с [4, 5], где использована модель гауссового клубка, находятся в этом случае в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Методом Монте-Карло для цепей силоксана (H_2SiO_x)_n нами были вычислены величины K_x ($x=2-15$). Расчеты проводили для непрерывного спектра конформаций. Дальнодействующие силы учитывали с помощью потенциала Леннард-Джонса (равновесное расстояние 4,1 Å, глубина потенциальной ямы 0,24 ккал/моль). Ход рассчитанной зависимости $\lg K_x$ от $\lg x$ подтвердил сделанные выше предположения. Обнаружен перегиб при $x=12-13$, что можно сравнить с данными эксперимента [1], где перегиб наблюдали в области $x=12-15$.

Таким образом, дано объяснение экспериментально наблюдаемой для силоксана специфической форме зависимости равновесных констант макроциклизации от размеров цепи, аномальной с точки зрения выводов теории [4, 5].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
3 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. P. V. Wright, J. A. Semlyen, *Polymer*, **11**, 462, 1970.
2. J. M. Andrews, J. A. Semlyen, *Polymer*, **13**, 142, 1972.
3. M. S. Beevers, J. A. Semlyen, *Polymer*, **13**, 385, 1972.
4. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1600, 1950.
5. P. J. Flory, J. A. Semlyen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3209, 1966.

УДК 536.2:541.64

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Колупаев Б. С.

Все возрастающее применение наполненных полимерных материалов требует систематического исследования их теплофизических свойств. Как правило, чисто эмпирический подход к проблемам переноса тепла в сложных системах, какими являются наполненные полимеры, явно недостаточен. При этом наличие многочисленных эмпирических и полуэмпирических соотношений для расчета эффективного коэффициента теплопроводности гетерогенных полимерных систем λ_{ϕ} не позволяет рассмотреть корреляционную взаимосвязь между их теплофизическими характеристиками и раскрыть процессы теплопереноса в данных материалах. А между тем подобная взаимосвязь должна существовать, поскольку факторы гармоничности (теплоемкость) и ангармоничности (теплопроводность, температурный коэффициент расширения полимеров) каким-то образом связаны друг с другом. Попытаемся оценить эту взаимосвязь с учетом тех факторов, которые имеют место при введении наполнителя в полимер [1].

Рассмотрим полимерную систему, содержащую высокодисперсные наполнители, причем теплопроводность в такой гетерогенной системе обусловливается переходом тепла от частицы к частице через полимерное связующее. Учитывая при этом многообразие факторов, определяющих теплопроводность таких систем, представляет интерес рассчитать значение λ_{ϕ} с учетом теплофизических постоянных полимерной матрицы