

температуру, отвечающую плавлению бесконечно длинного совершенного монокристалла ПЭ [12].

Растяжение ПЭ при 70° до кратности $\lambda=10$ приводит к уменьшению содержания складок почти вдвое и незначительному повышению $T_{\text{пл}}$ (на $\sim 2^\circ$) и χ . В то же время вытяжка при комнатной температуре до $\lambda \approx 7$ не изменила ни один из измеряемых параметров. Такое влияние деформации можно объяснить, по-видимому, тем, что при $\lambda \leq 7$ (переход в «шейку») растяжение идет путем разворачивания участков макромолекул, не входящих в КСЦ. Дальнейшая вытяжка включает новые процессы перестройки структуры, в частности разворачивание цепей, образующих КСЦ.

Сопоставление полученной зависимости $T_{\text{пл}}(D/d)$ с зависимостью $T_{\text{пл}}(L)$, определяемой вышеприведенным соотношением, позволяет сделать выводы о некоторых особенностях перестройки надмолекулярной структуры при растяжении и отжиге ПЭ. Из тождественного влияния $c_{\text{ск}}$ и $1/L$ на $T_{\text{пл}}$ можно заключить, что в результате отжига ПЭ происходит лишь удлинение КСЦ без существенного вовлечения в эти кристаллы дополнительных макромолекул. Цепи, выпрямленные путем ориентационной вытяжки, при отжиге уже не возвращаются в КСЦ.

Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что с ростом давления и температуры происходит увеличение периода складывания макромолекул, которое, например, осуществляется в соответствии с механизмом, рассмотренным в работе [13].

Авторы благодарят В. А. Павлова за помощь в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Keller A. Phys. Mag., 1957, v. 2, № 5, p. 1171.
2. Peterlin A. Polymer Engng Sci., 1969, v. 9, № 2, p. 172.
3. Hoffman J., Lauritzen J. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1961, v. 65, № 3, p. 297.
4. Schonhorn H., Luongo J. Macromolecules, 1969, v. 2, № 4, p. 364.
5. Пахомов П. М., Цобкало Е. С., Корсуков В. Е., Новак И. И. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 2, с. 120.
6. Zerbi G., Gussoni M. Polymer, B. 21, № 10, S. 1129.
7. Petraccone V., Allegra G. J. Polymer Sci. C, 1972, v. 38, p. 419.
8. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 457.
9. Blackadder D., Keniry J., Richardson M. Polymer, 1972, v. 13, № 12, p. 584.
10. Gogolewski S., Pennings A. Polymer, 1973, v. 14, № 9, p. 463.
11. Snyder R. G. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 4, p. 1316.
12. Broadhurst M. G. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 8, p. 2578.
13. Dreyfuss P., Keller A. Polymer Letters, 1970, v. 8, № 4, p. 253.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
2.VI.1983

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

УДК 541.64:542.952

О МЕХАНИЗМЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

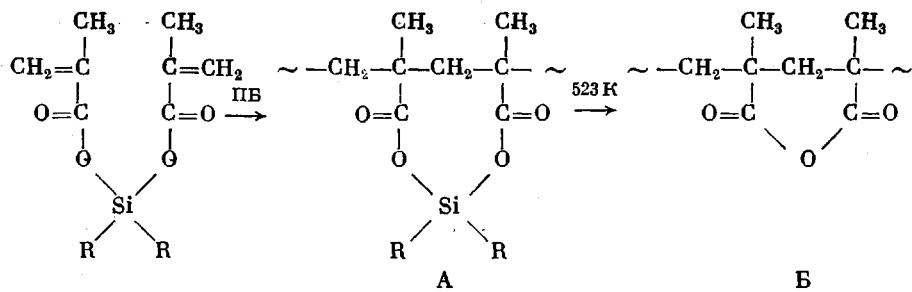
ДИАЛКИЛСИЛИЛДИМЕТАКРИЛАТОВ

Асиновская Д. Н., Андреев Д. Н.

В предыдущей работе [1] было установлено, что диалкилсилилдиметакрилаты $R_2Si[OCOC(CH_3)=CH_2]_2$, где $R=CH_3-n-C_4H_9$ (ДАСДМА) в присутствии перекиси бензоила (ПБ) образуют растворимые полимеры и сополимеры, содержащие циклические звенья кремнийорганических диметакрилатов в основной цепи. Строение этих циклических звеньев не было,

однако, доказано. Цель настоящей работы — выяснение строения циклических звеньев кремнийорганических диметакрилатов и механизма процесса полимеризации.

Исследовали циклические полидиалкилсилилдиметакрилаты (ПДАСДМА) с $M=6-22 \cdot 10^4$, полученные полимеризацией ДАСДМА в присутствии ПБ в растворе диоксана. Эти ПДАСДМА были подвергнуты двухчасовому нагреванию при 523 К в вакууме при 1,3 Па. При сопоставлении ИК-спектров исходных и прогретых ПДАСДМА обнаружено исчезновение в прогретых полимерах полосы поглощения при 1720 см^{-1} , характерной для C=O в ПДАСДМА [2], и появление новых полос поглощения при 1810, 1760 и 1020 см^{-1} , характерных для ангидридных групп шестичленного циклического полиметакрилового ангидрида [3]. Наличие в прогретых образцах шестичленных циклических звеньев (Б) полиметакрилового ангидрида свидетельствует о том, что в основной цепи исходных ПДАСДМА содержались восьмичленные кремнийорганические циклы (А).



Образование при полимеризации ДАСДМА восьмичленных циклов в полимерной цепи свидетельствует о том, что рост цепи этих мономеров происходит по обычному механизму «голова к хвосту», характерному для многих дивиниловых несопряженных мономеров [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Асиновская Д. Н., Андреев Д. Н., Даэвидюк Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1325.
2. Покровский Е. И., Андреев Д. Н., Усачева Н. Т. В кн.: Прикладная спектроскопия. М.: Наука, 1969, т. 2, с. 124.
3. Geuskens G., Heilinkx E., David C. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 6, p. 561.
4. Мацоян С. Г. Успехи химии, 1966, т. 35, № 1, с. 70.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.VI.1983