

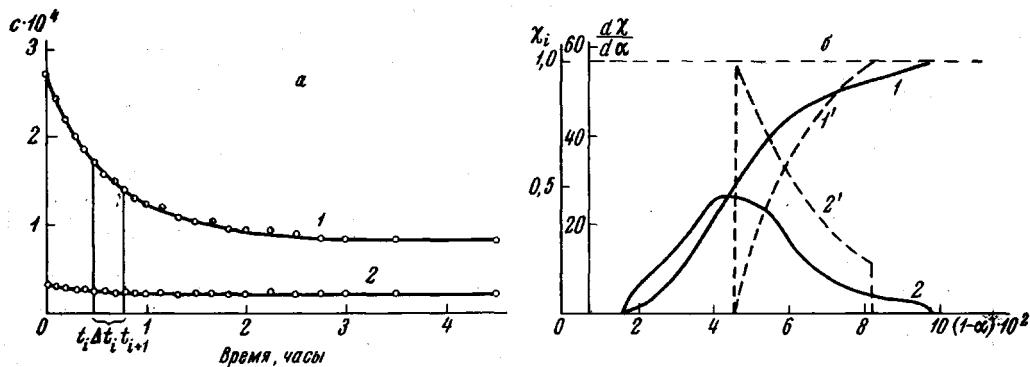
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 678.01 : 53 : 66.095

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ И КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно, валовая кинетика сополимеризации и композиционная неоднородность могут быть проанализированы по кривым расхода сомономеров [1]. Для ряда раздельно восстанавливющихся сомономеров концентрации незаполимеризованных компонентов $C_1(t)$ и $C_2(t)$ могут быть в



a — Кривые расхода сомономеров в 3%-ном водном растворе акриламида (1) и малеиновой кислоты (2) (9 : 1) при 70°. Инициатор — персульфат аммония (0,2%); c — концентрация мономера в полярографической ячейке.

b — Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые композиционной неоднородности для $\psi = 0,67$; 1' и 2' — расчетные кривые, полученные методом Скейста [2] для $r_1 = 2,2$, $r_2 = 0$

любой момент времени t с большой точностью определены полярографически.

Разбивая эти кривые на 30—50 участков (рисунок, *a*), нетрудно для каждого интервала времени Δt_i или полимеризационного инкремента $\Delta\phi_i$

(ψ — степень конверсии, $\sum_{k=1}^i \Delta\phi_k = X_i$ имеет смысл интегральной весовой доли) определить параметр

$$a = [c_1(t_i) - c_1(t_{i+1})] / [c_2(t_i) - c_2(t_{i+1}) + c_1(t_i) - c_1(t_{i+1})],$$

характеризующий состав сополимера в данном инкременте полимеризации.

Композиционную неоднородность в виде дифференциальной и интегральной функций распределения по α легко получить непосредственно из кривых расхода сомономеров, отложив на графике $\Sigma \Delta \phi_i$ по уменьшающимся значениям α .

Таким образом, по данным полярографического метода можно произвести полный анализ процесса сополимеризации за несколько часов. Указанная методика обработки данных удобна и для вычисления констант сополимеризации r_1 и r_2 , так как позволяет вычислить состав сополимеров для определенных, заранее выбранных значений ϕ .

Обсуждение данных по композиционной неоднородности для сополимеров акриламида с малеиновой кислотой будет дано в развернутом сообщении.

В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель

Поступило в редакцию
15 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньюон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд. иностр. лит., 1961.
2. I. Skeist, I. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.

УДК 66.095.26

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА «ЖИВЫХ» МОЛЕКУЛАХ В ЭМУЛЬСИИ

Глубокоуважаемый редактор!

Согласно теории эмульсионной полимеризации Смита — Эварта [1], между свободными радикалами, находящимися в отдельных латексных частицах, взаимодействие не имеет места. Поэтому можно ожидать, что после прекращения инициирования уже имеющиеся радикалы могут существовать неопределенно долгое время. Таким образом, удалось бы осуществить полимеризацию на живых молекулах. Относительно возможности создания таких систем в литературе имеются весьма скучные и противоречивые данные [2].

На примере полимеризации стирола и метилметакрилата при комнатной температуре с использованием в качестве эмульгатора лаурата калия, нами показана возможность осуществления полимеризации на живых молекулах. Полимеризацию инициировали γ -излучением. По достижении конверсии 5—10% инициирующее воздействие прекращали. Скорость полимеризации резко снижалась, однако оставалась достаточно высокой (0,002 моль / л · сек), при этом число латексных частиц на 1 мл эмульсии снижалось приблизительно в 10 раз и составляло, в случае применения 2%-ного раствора лаурата калия, 3—5 · 10¹⁴, что близко к числу частиц, наблюдаемому при использовании химических инициаторов. Кинетическая кривая пост-полимеризации аналогична кинетическим кривым при химически инициированной полимеризации. При добавлении через сутки свежей порции стирола полимеризация возобновлялась и протекала с прежней скоростью. Молекулярные веса полистирола и полиметилметакрилата линейно нарастили с увеличением превращения. Нам удалось получить полистирол с молекулярным весом вплоть до 4 · 10⁷. В связи с тем, что время роста полимерных молекул в условиях пост-полимеризации практически одинаково, образующийся полимер при условии достаточно малой константы передачи на мономер должен обладать узким молекулярновесовым распределением. Это было подтверждено фракционированием полистирола методом осаждения.