

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. Джентинс, 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.

Учитывая, что растущая полимерная молекула не подвергается атаке новыми свободными радикалами, полимер должен получаться малоразветвленным. Это дает возможность синтеза растворимых полимеров, содержащих группы, способные полимеризоваться. Примером может служить сополимер стирола (90—95 %) с диметакрилатом этиленгликоля (10—5 %), полученный в условиях пост-полимеризации при глубине превращения 90 %. Сополимер, растворимый в органических растворителях (ксилол, толуол), после выдержки в течение получаса при 200° сшивался по имеющимся двойным связям. Живые молекулы в эмульсионных системах можно получать при любом кратковременном инициирующем воздействии. Так, эмульсионную пост-полимеризацию стирола инициировали в катодной области электролизера, пропуская постоянный ток силой в 1,1 *ма* в течение 30 мин. с последующим выключением тока. К моменту выключения тока конверсия составляла 14 %, через 7 час. после выключения тока конверсия достигала 50 %.

Таким образом, показана возможность создания в эмульсиях систем, содержащих радикальные «живые» молекулы, что дает возможность производить синтезы разнообразных полимеров и блок-сополимеров; получение лишь некоторых из них возможно на «живых» молекулах при ионной полимеризации.

*В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева,
Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов*

Поступило в редакцию
17 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. W. V. Smith, R. H. Ewart. J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.
2. Л. П. Межирова, М. К. Яковлева, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, И. М. Хомиковский, С. С. Медведев. Высокомолек. соед., 1, 68, 1959; Р. Е. М. Allen, S. Burnett, J. M. Downey. Makromolek. Chem., 38, 72, 1960; D. Himmel, G. Ley, Ch. Schneider, Advances Chem. Series, 34, 60, 1962.