

С изменением температуры образцов вид спектров меняется: так, с понижением температуры каждая компонента СТС постепенно уширяется по разному закону, и вблизи температуры жидкого азота (77° К) спектр ЭПР приобретает асимметричный характер (рис. 1, в).

Существенно, что при деформации литьих образцов полиэтилена картина СТС спектра ЭПР включенного радикала заметно меняется (рис. 2, в), что указывает на уменьшение подвижности радикалов в деформированном полимере.

Основываясь на экспериментах, проведенных нами на самых разнообразных полимерных материалах, можно сделать вывод, что метод ЭПР применим не только для исследования миграции самих стабильных радикалов в полимер, но и для изучения диффузии и поведения молекул стабилизатора, меченых парамагнитной меткой.

В. Б. Стрюков, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев

Поступило в редакцию
30 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

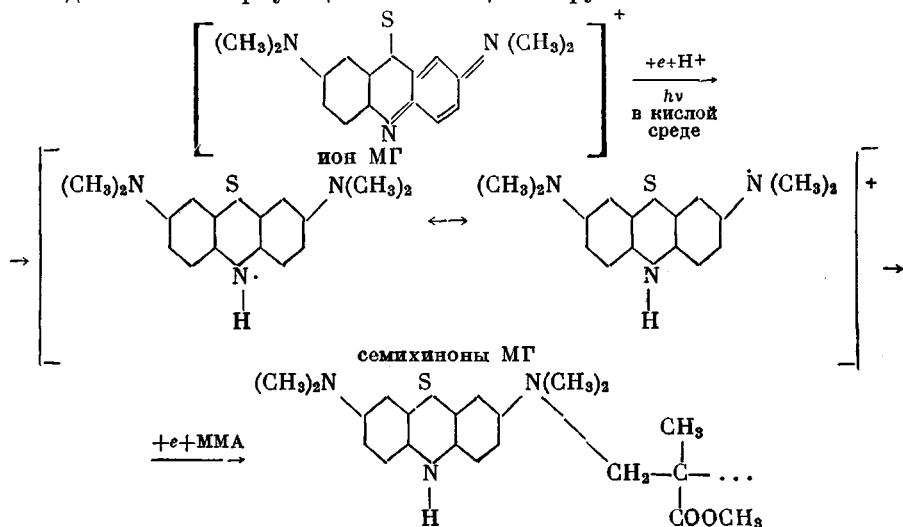
1. N. Edeltein, A. Kwock, A. H. Mack, J. Chem. Phys., 41, 179, 1964.
2. D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094, 1960.
3. J. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 39, 326, 1963.

УДК 66.095.265:678.744

О ВХОЖДЕНИИ КРАСИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНУЮ ЦЕПЬ ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПО ФОТОВОССТАНОВИТЕЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы изучали фотополимеризацию метилметакрилата (ММА), сенсибилизированную к длинноволновому видимому свету. В качестве сенсибилизатора использовался краситель метиленовый голубой (МГ), восстанавливавшийся под действием красного света в присутствии триэтаноламина (ТЭА) [1]. Предполагая радикальный механизм сенсибилизированной фотополимеризации в исследуемой системе, мы считаем, что роль инициатора выполняют семихиноны МГ, образующиеся на промежуточной стадии превращения красителя в лейкоформу при поглощении света. При таком механизме инициирования молекулы красителя в виде лейкоформы должны входить в полимерную цепь как концевые группы:



Действительно, в спектре поглощения полимерной пленки удалось обнаружить четкий максимум при $\lambda = 256 \text{ мкм}$, совпадающий по положению с максимумом, который приведен в работе [2], а также наблюдаемый для «свободной» лейкоформы МГ в растворе. Этот факт, на наш взгляд, убедительно подтверждает предложенный механизм фотополимеризации ММА, сенсибилизированной к длинноволновому видимому свету красителем МГ.

Параметры реакционной системы. Фотополимеризацию ММА проводили в массе при 30° , экспозиция 40 мин. при интенсивности облучения $100 \text{ мвт}/\text{см}^2$ в выделенной области спектра $580-720 \text{ мкм}$. Концентрации компонентов: $[\text{МГ}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$; $[\text{TЭА}] = 2 \cdot 10^{-1} \text{ моль}/\text{л}$; $[\text{HCOONH}]$ (регулятор pH среды) $= 8 \cdot 10^{-1} \text{ моль}/\text{л}$. Чистота продуктов: ММА $n_D^{20} = 1,4132$; т. кип. 100° , ТЭА $n_D^{20} = 1,4852$.

При изготовлении пленки фотополимер очищали от непрореагировавших МГ и ТЭА пятикратным пересаждением до полного исчезновения поглощения в видимой области спектра.

B. B. Гаврилов, B. I. Косяков

Поступило в редакцию
13 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Chaberek, R. J. Allen, J. Phys. Chem., 69, 647, 1965.
2. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 224.

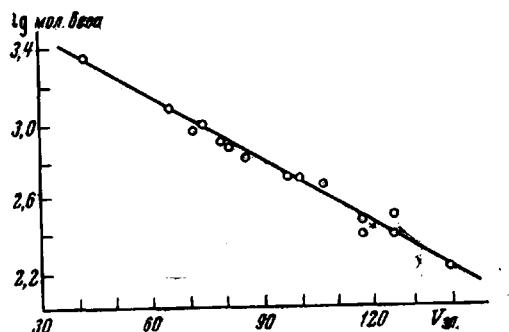
УДК 678.01:53

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ

Глубокоуважаемый редактор!

При исследовании молекулярновесового распределения сополимеров оксида пропилена с тетрагидрофураном методом жидкостной хроматографии [1, 2] с использованием силикагеля марки АСК в качестве твердой фазы и метилэтилкетона как элюента нами была обнаружена линейная зависимость между логарифмом молекулярного веса и объемом элюента ($V_{\text{эл}}$), прошедшего через колонку. На рисунке представлена калибровочная прямая для нашей колонки, связывающая молекулярный вес фракции полимера с интегральным объемом элюента.

Этот факт говорит о том, что разделение на силикагеле происходит по законам гель-проникающей хроматографии [3]. Наличие механизма гель-фильтрации на силикагеле позволяет значительно упростить фракционирование, исключив необходимость измерения молекулярных весов отдельных фракций. Кроме того, этот факт может объяснить наблюдавшееся некоторыми исследователями [4] явление возврата фракций при фракционировании методом жидкостной хроматографии на пори-



Зависимость между объемом элюента ($V_{\text{эл}}$), прошедшего через колонку, и молекулярным весом фракции полимера