ный [2, 3]); СКФ-32 + дифенил (ДФ), неопрен S-40 + хлорпарафин (ХП), СКС-30 + вазелиновое масло (ВМ) (характер пластификации межпачечный).

Спектры ЯМР каучука, пластификатора и смесей с различным содержанием пластификатора снимались на спектрометре JNM-3 с автодинным датчиком. Образец охлаждался внутри датчика до —196° жидким азотом.

Полученный экспериментально второй момент каждой смеси сравнивался с рассчитанным по аддитивности и таким образом получали концентрационную зависимость $(\Delta H_2^2)_{вз}$ (рисунок). Во всех случаях ошибка при вычислении $(\Delta H_2^2)_{вз}$ не превышала $\pm$ 0,5 *гс*^{2}. Из рисунка видно, что для всех смесей с пластификатором внутрипачечного характера отклонения от аддитивной схемы $(\Delta H_2^2)_{вз}$ положительны, а кривая концентрационной зависимости имеет максимум. Напротив, для смесей каучуков с пластификаторами межпачечного характера не обнаружено заметных отклонений от аддитивной схемы, т. е. $(\Delta H_2^2)_{вз} = 0$.

Промежуточное положение занимает система СКФ-32 + ДФЭ: до концентрации ДФЭ 8% $(\Delta H_2^2)_{вз} = 0$, свыше этой концентрации $(\Delta H_2^2)_{вз}$ положителен.

Таким образом, отклонение второго момента линии поглощения ЯМР для смеси каучук — пластификатор от аддитивной схемы может служить индикатором характера взаимодействия в системе.

Поступило в редакцию
13 XI 1969

Н. А. Новиков, А. С. Шашков,
Ф. А. Галил-Оглы

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., 6, 1379, 1964.
2. М. П. Зверев, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 19, 201, 1957.
3. К. Тиннинус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964, стр. 542.

УДК 541.64:620.183:532.77

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ РАСТУЩИХ ЦЕПЕЙ НА МИКРОТАКТИЧНОСТЬ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

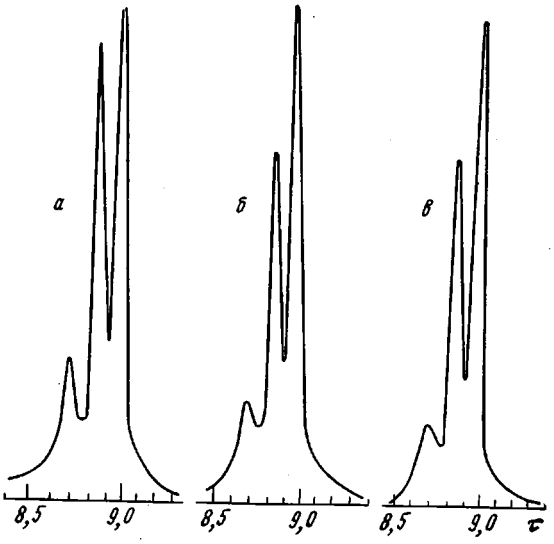
Глубокоуважаемый редактор!

Мы исследовали конфигурационный состав полиметакриловой кислоты (ПМАК), образующейся при радикальной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в бензоле, низкомолекулярном полиэтиленгликоле (ПЭГ) (мол. вес. 400) и смесях бензола и ПЭГ и бензола и глима (низкомолекулярный аналог ПЭГ). Полимеризацию проводили до 10% конверсии при температуре 60° в 6%-ном растворе МАК с азо-*бис*-изобутиронитрилом в качестве инициатора. Полиметакриловую кислоту превращали в полиметилметакрилат метилированием известным методом [1]. Микротактичность полиметилметакрилата исследовали методом ЯМР высокого разрешения. Полученные данные приведены в таблице. На рисунке сравниваются ЯМР-спектры некоторых из полученных образцов. Как видно из таблицы и рисунка, уже при очень малых добавках ПЭГ и глима (при концентрации 0,6%) микротактичность полимеров изменяется скачкообразно и остается практически неизменной при уве-

Микротактичность полиметакриловой кислоты, образующейся в бензоле в присутствии диметилового эфира этиленгликоля (глима) и ПЭГ

Мономер	Добавка	[Добавка]/[Мономер]	Микротактичность			Мономер	Добавка	[Добавка]/[Мономер]	Микротактичность		
			синдио	гетеро	изо				синдио	гетеро	изо
МАК	—	0	0,50	0,40	0,10	МАК	Глим	0,1	0,54	0,38	0,08
МАК	ПЭГ	0,1	0,55	0,35	0,10			0,5	0,54	0,37	0,09
		0,5	0,55	0,36	0,09			1,0	0,55	0,35	0,10
		1,0	0,57	0,35	0,08			4,5	0,54	0,38	0,08
		4,5	0,55	0,38	0,07						

личении концентрации добавленных веществ. По-видимому, растущие в бензоле макрорадикалы метакриловой кислоты практически полностью сольватированы молекулами полиэтиленгликоля или глима, вследствие чего стерические условия элементарного акта присоединения мономера к активному центру в смесях бензол — ПЭГ и бензол — глим близки



ЯМР-спектры полиметилметакрилата, полученного из ПМАК:

а — полимеризация МАК в бензоле, *б* — то же в присутствии глима ([глим] / [МАК] = 0,5), *в* — то же, что *а*, но в присутствии ПЭГ ([ПЭГ] / [МАК] = 0,5); 60°, [МАК] = 6%

к тем, которые реализуются в чистом ПЭГ. Такая сольватация растущих цепей, вероятно, связана с нерастворимостью ПМАК в чистом бензоле. При полимеризации метилметакрилата в аналогичных условиях не происходит заметного изменения микротактичности образующегося полиметилметакрилата — полимера, хорошо растворимого в бензоле.

Поступило в редакцию
27 XI 1969

Ё. Осада, Н. А. Некрасова, И. М. Паписов, В. А. Кабанов

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтезы органических препаратов, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1949.