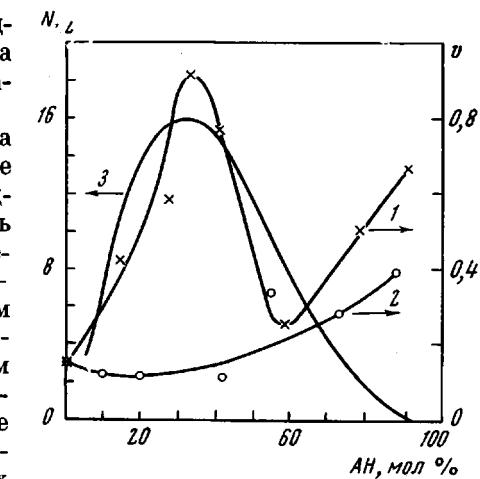


вался в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и по окончании процесса количественно определялся титрованием.

Из сравнения кривых 1, 2 рисунка можно заключить, что в сополимере с содержанием АН до 60% последний оказывает влияние на скорость дегидрохлорирования по внутримолекулярному механизму, выше 60% — по межмолекулярному. Максимум скорости дегидрохлорирования совпадает с максимальным содержанием в сополимере триад 112, рассчитанных по Харвуду [2]. Минимальные скорости дегидрохлорирования наблюдаются у сополимеров, близких к составу 50 : 50, для которых наиболее вероятны триады 212. Следовательно, соседство звена ВДХ с одним звеном АН активирует первое по отношению к дегидрохлорированию, с двумя — справа и слева — пассивирует. Механизм этого влияния изучается нами в настоящее время.

Поступило в редакцию  
1 XII 1969



Зависимость начальных скоростей ( $v$ , %/мин.) дегидрохлорирования сополимера ВДХ — АН (1), смеси гомополимеров порошкообразных ВДХ — АН (2), количества триад 112 на 100 звеньев (3) от состава сополимера

Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая,  
А. В. Рябов, Л. М. Долоскова

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Nagao, M. Uchida, T. Yamaguchi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 59, 468, 1956.
2. H. J. Nagwood, W. M. Ritchey, J. Polymer Sci., B2, 601, 1964.

УДК 678(674+744):539.199

#### КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР ЦЕПИ ПРИ КООПЕРАТИВНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что многие полимеры способны прочно связываться друг с другом в растворах, образуя стехиометрические комплексы [1, 2]. Для понимания природы таких комплексов и механизма их образования важно знать, каким образом длина реагирующих макромолекул влияет на прочность и свойства комплекса.

Нами изучено влияние молекулярного веса полиэтиленгликоля (ПЭГ) на его способность образовывать комплекс с полиметакриловой кислотой (ПМАК). Известно, что такой комплекс существует в водных растворах указанных полимеров [2]. Для этой цели мы использовали узкие фракции ПЭГ с мол. весом от 600 до 125 000 производства фирмы Schuchardt и SERVA (ФРГ) и ПМАК с мол. весом 170 000.

На рис. 1. приведены результаты измерения вязкости водных растворов ПМАК концентрации 0,1 г/100 мл в присутствии ПЭГ различных молекулярных весов, взятых в разных мольных отношениях к ПМАК. Видно, что низкомолекулярные ПЭГ не влияют на вязкость исследованных растворов, тогда как при добавлении высокомолекулярных ПЭГ вязкость растворов падает, достигая минимума при мольном соотношении (в основных молях)  $[\text{ПЭГ}]/[\text{ПМАК}] = 1$ , а затем растет вследствие появления в системе избытка ПЭГ, не связанного в комплекс (при расчете  $\eta_{\text{уд}}/c$  учитывается только концентрация ПМАК, т. е.  $c = 0,1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ ). Симметрично падению вязкости уменьшается концентрация водородных ионов в растворе (рис. 1), т. е. карбоксильные группы, связанные в комплекс, не принимают, или почти не принимают участия в диссоциации.

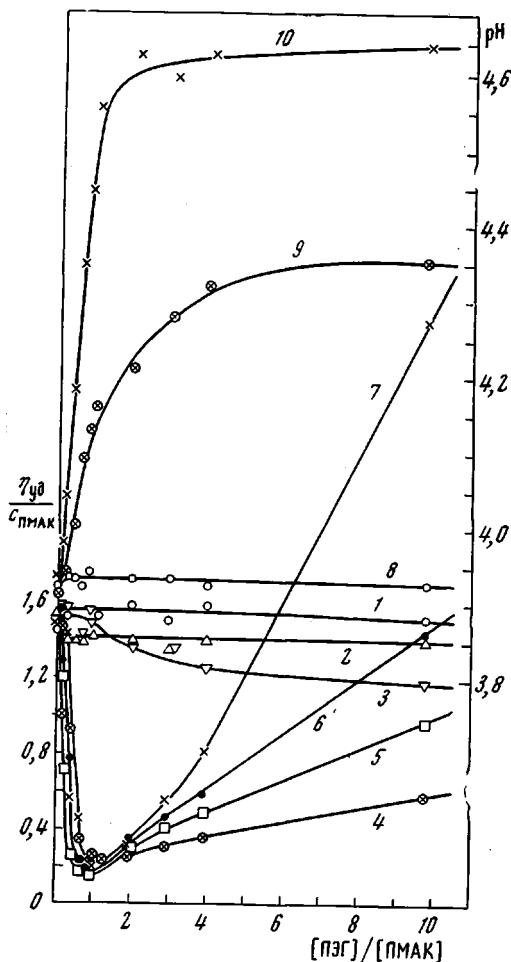


Рис. 1. Зависимость вязкости (кривые 1–7) и pH (кривые 8–10) водных растворов ПМАК в присутствии ПЭГ различных молекулярных весов от мольного отношения  $[\text{ПЭГ}]/[\text{ПМАК}]$

Молекулярный вес ПЭГ: 1, 8 – 600, 2 – 1000, 3 – 2000, 4, 9 – 3000, 5 – 6000, 6 – 15000, 7, 10 – 40 000. Молекулярный вес ПМАК 170 000, концентрация ПМАК 0,1 г/100 мл

На рис. 2. приведена зависимость вязкости водных растворов смеси ПМАК (мол. вес 170 000) и ПЭГ (различных молекулярных весов), взятых в мольном отношении  $[\text{ПЭГ}]/[\text{ПМАК}] = 1$  от молекулярного веса ПЭГ. Точка на оси ординат соответствует вязкости раствора чистой ПМАК концентрации 0,1 г/100 мл.

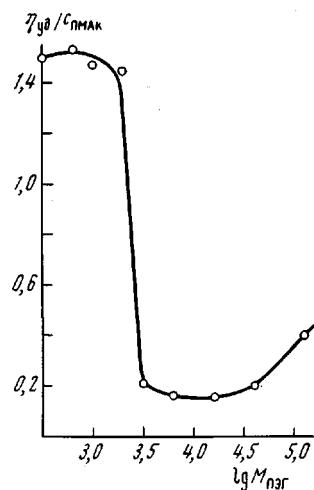


Рис. 2. Зависимость вязкости водных растворов смеси ПМАК (мол. вес 170 000) и ПЭГ (различных молекулярных весов), взятых в мольном отношении  $[\text{ПЭГ}]/[\text{ПМАК}] = 1$  от молекулярного веса ПЭГ. Точка на оси ординат соответствует вязкости раствора чистой ПМАК концентрации 0,1 г/100 мл

Замечательно, что образование комплекса происходит в достаточно узком интервале молекулярных весов ПЭГ (рис. 2). Это, очевидно, связано с кооперативным характером взаимодействий, приводящих к возникновению комплексов в полимерных системах; кооперативное взаимодействие оказывается возможным, если длина полимерных цепей (т. е. число кооперативно взаимодействующих единиц) выше некоторой критической величины. В рассматриваемом случае можно рассчитать длину кооперативного

участка для цепи ПЭГ, которая оказывается равной 50—60 мономерным звеньям (мол. вес  $\sim$  3000).

Существенно, что вязкость растворов комплексов очень слабо зависит от молекулярного веса ПЭГ и его вискозиметрическое поведение не обнаруживает свойств, характерных для полиэлектролитов. Из электронно-микроскопических исследований следует, что форма частиц комплекса в водном растворе шарообразна.

Поступило в редакцию  
9 XII 1969

*A. D. Антипина, И. М. Паписов,  
В. А. Кабанов*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Z. Liu, Kang Jen Liu, *Macromolecules*, 1, 157, 1968.
  2. F. E. Bailey, R. D. Lunberg, R. W. Callard, *J. Polymer Sci.*, A2, 845, 1964.
-