

путем непосредственного смешения полиэфира, ТДИ и глицерина, найдены стабильные ленточные надмолекулярные образования (рис. 1).

Физико-механические свойства образцов, представленные кривыми растяжения на рис. 2, показывают, что эластомер, в котором отсутствуют ленточные надмолекулярные образования, более эластичен, равновесный модуль упругости его равен 6,6 против 7,6 для образца, содержащего ленточные надмолекулярные структуры. Оба сравниваемые образца аморфны, о чем свидетельствуют результаты рентгенографического анализа, и близки по концентрации поперечных связей (M_c первого — 16 100, второго — 17 000).

Полученные данные свидетельствуют также о том, что образование сетки пространственных связей в исследуемых каучуках протекает как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях.

Н. Н. Кирюхин, А. М. Огрель, А. П. Хардин

Поступило в редакцию
9 X 1970

УДК 66.095.26

**РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
ПРИ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЭМУЛЬГАТОРА НИЖЕ КРИТИЧЕСКОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ**

Глубокоуважаемый редактор!

Нами установлена возможность осуществления со значительными скоростями эмульсионной полимеризации ряда виниловых мономеров, инициированной ионизирующим излучением в присутствии эмульгаторов при концентрации существенно ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [1]. Изучали полимеризацию винилхлорида, акрилонитрила, метилметакрилата, винилиденхлорида и винилацетата, инициированную γ -излучением кобальта-60. Для сравнения проводили опыты с использованием вещественных инициаторов и ультрафиолетового облучения. Результаты этих исследований приведены в таблице. Из приведенных в таблице данных следует, что γ -инициированная эмульсионная полимеризация имеет место в присутствии ионогенных эмульгаторов при концентрациях значительно ниже ККМ. Эмульсионная полимеризация, инициированная вещественными инициаторами или ультрафиолетовым излучением, либо не имеет места, либо идет с незначительными скоростями. Полученные нами результаты не могут быть объяснены образованием дополнительных количеств поверхностно-активных веществ под действием ионизирующего излучения. Даже если считать, что каждый образовавшийся под действием радиации радикал привел к образованию молекулы поверхностно-активного вещества (что весьма маловероятно), то количество образовавшегося поверхностно-активного вещества будет порядка $1-2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что меньше концентрации эмульгатора, применявшегося в наших опытах и более чем на порядок ниже ККМ. При рассмотрении данных по химически-инициированной полимеризации винилацетата следует учитывать образование значительного количества поверхностно-активных олигомеров во время длительного индукционного периода.

Эмульсионная полимеризация виниловых мономеров при концентрации эмульгатора ниже критической концентрации мицеллообразования

Мономер	Инициатор	Мощность инициирования, радикалы/сек или вес. %	Эмульгатор *	Концентрация эмульгатора, вес. %	Скорость полимеризации, мол/л·сек	Образование латекса
Винилиденхлорид	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{AgNO}_3$	$1,25 \cdot 10^{14}$	МК	0,04	Следы полимера	Нет
	H_2O_2	0,2%	К-30	0,01	То же	Нет
	γ -лучи	$1,25 \cdot 10^{14}$	МК	0,04	$1,93 \cdot 10^{-4}$	Да
	УФ		К-30	0,01	$3,70 \cdot 10^{-5}$	Нет
	УФ		К-30	1,0	$2,10 \cdot 10^{-4}$	Да
Акрилонитрил	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{AgNO}_3$	$1,25 \cdot 10^{14}$	МК	0,01	$1,04 \cdot 10^{-5}$	Нет
	γ -лучи	$3,70 \cdot 10^{13}$	МК	0,01	$7,87 \cdot 10^{-4}$	Да
Винилацетат	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{AgNO}_3$	$1,25 \cdot 10^{14}$	К-30	0,003	$1 \cdot 10^{-3}$	Да
	γ -лучи	$1,25 \cdot 10^{14}$	К-30	0,003	$4 \cdot 10^{-3}$	Да
Винилхлорид	УФ		К-30	0,01	$8 \cdot 10^{-4}$	Нет
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,2%	К-30	0,01	$1 \cdot 10^{-7}$	Да
	γ -лучи	$2,3 \cdot 10^{14}$	К-30	0,01	$2,4 \cdot 10^{-2}$	Да
	γ -лучи	$2,3 \cdot 10^{14}$	К-30	0,002	$2,4 \cdot 10^{-2}$	Да
	УФ		К-30	2,5	$2 \cdot 10^{-3}$	Да

* МК — смесь натриевых солей мепазин сульфокислоты, производство ГДР; К-30 — то же, производство ФРГ.

П р и м е ч а н и е. Для расчета мощности инициирования в случае γ -облучения выход радикалов принимался равным пяти на 100 эв поглощенной энергии. В случае окислительно-восстановительной системы мощность инициирования рассчитывалась по данным [2].

Результаты экспериментов хорошо объясняются предположением о стабилизирующем действии ионизирующего излучения на полимеризующиеся эмульсионные системы, сделанным в [3].

В. И. Луховицкий, А. М. Смирнов, А. М. Лебедева, В. В. Поликарпов, Р. М. Поздеева, В. Л. Карпов

Поступило в редакцию
28 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Луховицкий, А. М. Смирнов, А. М. Лебедева, В. В. Поликарпов, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов. Авт. свид. № 246050, 1969. Бюлл. изобретений, 1970, № 32, 217.
2. У. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1966.
3. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов. Высокомолек. соед., A10, 1297, 1968.