

невысоких давлениях мономера. Однако понижение концентрации мономера, независимо от его фазового состояния, уменьшает скорость не только гомополимеризации, но и прививки, что, конечно, нежелательно.

При газофазной прививке винилхлорида к полиэтиленовой пленке было обнаружено, что во внешнем электрическом поле процесс гомополимеризации мономера полностью подавляется при напряженности поля  $1 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Прививку осуществляли на нестабилизированную полиэтиленовую пленку толщиной 200  $\mu\text{m}$ , образцы которой в виде кружков диаметром 25  $\text{мм}$  с помощью специальной стеклянной конструкции помещали между двумя электродами, представляющими собой алюминиевые диски диаметром 30  $\text{мм}$ , толщиной 3  $\text{мм}$ . Электроды с пленкой помещали в стеклянный реакционный сосуд, состоящий из двух притертых половин, в одной из которых имелись два молибденовых впая для подачи напряжения на электроды. Перед заполнением мономером реакционный сосуд обезгаживали до прекращения газовыделения в вакууме  $10^{-4} \text{ мм}$ . Затем в нем создавали давление винилхлорида 600  $\text{мм}$  и отпавали от вакуумной системы. Степень прививки определяли весовым методом после экстракции циклогексаноном. При оценке эффективности процесса учитывали гомополимер, образующийся как внутри полиэтиленовой пленки, так и во всем реакционном объеме. Количественно эффективность оценивали по отношению веса привитого полимера к сумме весов привитого и гомополимеров. Источником излучения служила типовая кобальтовая установка К-60000. Мощность дозы составляла  $70 \text{ рад/сек}^{-1}$ . Процесс проводили при  $25^\circ$ .

#### Влияние электрического поля на процесс прививки

Доза облучения, $\text{Мрад}$	$E = 1 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$		$E = 0$	
	степень прививки, %	эффективность, %	степень прививки, %	эффективность, %
1,0	8,0	100	7,0	45
2,2	21,5	100	18,9	46
6,3	46,3	100	46,0	45

Основные параметры процесса прививки в зависимости от напряженности электрического поля приведены в таблице.

Нам представляется весьма существенным, что подавление гомополимеризации не сопровождается уменьшением выхода привитого полимера. Механизм подавления гомополимеризации электрическим полем изучается.

*В. С. Тихомиров, Ю. С. Деев, В. И. Серенков*

УДК 541.64:539.199

## ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИДЕЦИЛАКРИЛАТА

*Глубокоуважаемый редактор!*

Вопрос о величине температурного коэффициента невозмущенных размеров макромолекул ( $\text{TKHP} = d \ln \bar{R}_0^2 / dT$ ) является предметом оживленной дискуссии, особенно в связи с тем, что определение TKHP из данных по термоупругости полимеров не всегда согласуется по величине и по знаку с непосредственными измерениями размеров макромолекул в рас-

Данные измерений в серии  $\theta$ -растворителей для фракции полидецилакрилата с  $M_w = 2,5 \cdot 10^6$

Растворитель	$\theta, {}^\circ\text{C}$	$[\eta]_\theta \text{ dL/g}$	$(\bar{R}_0^2)^{1/2}, \text{\AA}$	$\sigma$	$\Phi \cdot 10^{-21}$	$dA_2/dT \cdot 10^5$
<i>n</i> -Пропиловый спирт	70,3	0,50	360	2,6	1,8	0,32
<i>n</i> -Бутиловый спирт	19,5	0,39	310	2,2	2,3	0,21
<i>n</i> -Амиловый спирт	-4,8	0,37	270	2,0	3,1	0,67

творе [1—3]. Мы предприняли измерения ТКНР одновременно по данным о размерах макромолекул (светорассеяние) и характеристической вязкости полимера в растворах для фракции гребнеобразного полимера — полидецилакрилата (ПА-10) с молекулярным весом  $M_w = 2,5 \cdot 10^6$  (получение см. [4]).

Для исключения возможного влияния специфики растворителя на неизмененные размеры макромолекул [5—7] для ПА-10 был выбран ряд нормальных спиртов,  $\theta$ -температура в которых варьируется от -4,8 до 70,3°; последнюю определяли по экспериментальной зависимости второго вириального коэффициента растворов  $A_2$  (из светорассеяния) от температуры (таблица). Из данных по зависимости  $[\eta]_\theta = f(\theta)$  ТКНР макромолекул вычисляли с помощью известного соотношения  $d \ln \bar{R}_0^2/dT = = \frac{2}{3} d \ln [\eta]_\theta /dT$ , вытекающего из уравнения Флори — Фокса  $[\eta]_\theta = = \Phi \theta^{3/2} (\bar{R}_0^2)^{1/2} / M_w$  ( $\bar{R}_0^2$  — средний квадрат радиуса инерции макромолекулы в  $\theta$ -растворителе). Такое вычисление дает для ПА-10  $d \ln \bar{R}_0^2/dT = = 2,7 \cdot 10^{-3}$ . В то же время вычисление ТКНР непосредственно из зависимости  $(\bar{R}_0^2)^{1/2} = f(\theta)$  приводит к  $d \ln \bar{R}_0^2/dT = 7,0 \cdot 10^{-3}$ . Поправка на специфику растворителей, введенная по методу Орофино [6] с учетом величины  $dA_2/dT$ , несколько снижает  $d \ln \bar{R}_0^2/dT$  до  $6,3 \cdot 10^{-3}$ . Двукратное различие величины ТКНР, определяемой из зависимостей  $[\eta]_\theta = f(\theta)$  и  $(\bar{R}_0^2)^{1/2} = f(\theta)$ , связано в данном случае с заметным изменением коэффициента  $\Phi$ , сопутствующим уменьшению степени равновесной гибкости цепи по мере увеличения  $\theta$  — фактор гибкости цепи  $\sigma = (\bar{R}_0^2 / \bar{R}_{\text{св}}^2)^{1/2}$  возрастает от 2,0 при  $\theta = -4,5^\circ$  до 2,6 при  $\theta = 70,3^\circ$ . ( $\bar{R}_{\text{св}}^2$  — средний квадрат радиуса инерции цепи при вполне свободном вращении звеньев). Уменьшение коэффициента  $\Phi$  означает изменение соотношения между гидродинамическим радиусом клубка  $R_n$ , определяющим величину  $[\eta]$ , и его истинными размерами  $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ .

Для гибких макромолекул ( $\sigma \approx 2,0$ )  $R_n = 0,86 (\bar{R}_0^2)^{1/2}$ , что соответствует коэффициенту  $\Phi = 2,7 \cdot 10^{-21}$  [8]. При уменьшении гибкости цепи (рост  $\sigma$ ) плотность сегментов в клубке падает, и уменьшению их гидродинамического взаимодействия отвечает уменьшение коэффициента, связывающего  $R_n$  и  $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ , т. е. «отставание»  $[\eta]$  от  $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$  [9—11].

Интересно отметить, что ТКНР, полученный для ПА-10, по термоупругости составляет  $0,5 \cdot 10^{-3}$ , что на порядок меньше измеренного в растворах.

Таким образом, для гребнеобразных макромолекул с цепными боковыми группами вычисление ТКНР по величине  $d \ln [\eta]_\theta /dT$  может дать результат, существенно отличный от получаемого путем непосредственного измерения  $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ . Гибкость цепи таких макромолекул может, по-видимому, существенно зависеть от температуры.

B. E. Эскин, A. I. Киппер, N. A. Платэ,  
Д. X. Халиков, B. P. Шибаев

Поступило в редакцию  
22 XII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ciferr i, J. Polymer Sci, A2, 3089, 1964.
  2. D. P u e t t, Makromolek. Chem., 100, 200, 1967.
  3. В. А. Карагин, Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, А. Ф. Леменовская, Докл. АН СССР, 190, 376, 1970.
  4. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
  5. M. Abe, H. Fujita, J. Phys. Chem., 69, 3263, 1965.
  6. T. A. Orofino, J. Chem., Phys., 45, 4310, 1966.
  7. J. M. G. Cowie, Intern. Sympos. Macromolek. Chem. Tokyo — Kyoto, 1966.
  8. W. P u i n, M. F ixman, J. Chem. Phys., 42, 3838, 1965.
  9. H. Lee, D. Levi, J. Polymer. Sci., 47, 449, 1960.
  10. В. Е. Эскин, О. З. Корткина, Высокомолек. соед., 2, 272, 1960.
  11. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Феникель, Структура макромолекул в растворах, Изд-во «Наука», 1964.
-