

групп, отвечающих свободному НПГ (*a*), звеням НПГ на концах цепи полиэфира (*b*) и звеням НПГ (*c*), имеющим с обеих сторон кислотные остатки, позволяет оценивать длину цепи и состав реакционной смеси [7]. Дополнительную информацию может дать также анализ сигналов метиленовых протонов (*l*, *m*), однако разделение их в данном растворителе затруднено.

В спектре ПНА, растворенного в C_6H_6 , большинство сигналов (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *k*) смещается в сторону сильного поля, при этом сигналы *a*, *b*, *c* почти сливаются, сигналы метиленовых протонов (*h*, *g*, *l*) остаются неизменными, а сигнал протонов *m* смещается в сторону слабого поля, что позволяет разделить два пика (*l* и *m*) метиленовых протонов при сложно-эфирной связи. Отнесение сигналов *l* и *m* подтверждается равенством интенсивностей сигнала *m* и сигнала метиленовых протонов *g* при гидроксильной группе для образцов полиэфиров с различной длиной цепи.

Для определения оптимального соотношения растворителей CCl_4 и C_6H_6 , позволяющего одновременно наблюдать три сигнала метильных протонов (*a*, *b*, *c*) и два сигнала метиленовых протонов (*l*, *m*), были сняты спектры в смесях растворителей. Из рис. 2 и 3 видно, что максимальная информативность спектра достигается при использовании смеси CCl_4 с 20 мол. % C_6H_6 .

Сравнение площадей сигналов *l* и *m* позволяет определять среднюю степень поликонденсации $\bar{n} = S_l/S_m$. Это определение особенно удобно при изучении переэтерификации на начальных стадиях, когда использование для расчета \bar{n} сигнала концевых метиленовых групп *g*, как это предлагалось в работе [4], затруднено из-за сильного перекрывания сигналов *g* и *h*.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
23 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, В. Г. Горбунова, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A12, 160, 1970.
2. Р. С. Барштейн, Я. Г. Урман, В. Г. Горбунова, Т. С. Храмова, А. Х. Бурай, И. Я. Слоним, Докл. АН СССР, 206, 1140, 1972.
3. В. Г. Горбунова, Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, Л. К. Кадырова, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A15, 20, 1973.
4. T. F. Page, W. E. Bresler, Analyt. Chem., 36, 1981, 1964.
5. P. Laszlo, Progress Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 3, 231, 1967.
6. H. J. Bernstein, Pure Appl. Chem., 32, 79, 1972.
7. Р. С. Барштейн, В. Г. Горбунова, Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, И. Я. Слоним, III конференция «Старение и стабилизация полимеров», Москва, 1971, стр. 58.

УДК 541.64:532.77

ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ ИОНОМЕРОВ

А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский,
З. А. Роганова, А. Л. Смолянский

Возможность образования кластеров в иономерах в блочном состоянии была обоснована теоретически [1] и недавно доказана экспериментально [2]. Существование кластеров в растворах иономеров до настоящего времени не наблюдалось.

Нами исследованы ИК-спектры и вязкость разбавленных растворов сополимера стирола и акриловой кислоты (АК), содержащего 1,74 мол. % АК, и иономеров на его основе в смешанных растворителях.

Известно, что в разбавленных растворах сополимеров непредельных карбоновых кислот со стиролом в неактивном растворителе макромолекулярные клубки аномально поджаты за счет внутрицепных водородных связей между группами COOH. Они разрушаются при введении в раствор конкурирующих за водородные связи агентов — протоно- или электронодонорных молекул, при этом характеристическая вязкость раствора возрастает от начального значения $[\eta]_0$ до максимального $[\eta]_{\max}$, отражающего не возмущенные внутрицепными водородными связями гидродинамические размеры макромолекулярных клубков. Отношение $[\eta]_{\max}/[\eta]_0$ характеризует степень поджатия клубков [3].

Значения $[\eta]^*$ и \bar{z} для растворов иономеров

Катион	Степень нейтрализации, %	$[\eta]_0$, дл/г	$[\eta]_{\max}/[\eta]_0$	\bar{z}
Na	81	0,36	2,1	3,0
Li	87	0,32	2,3	3,4
Rb	89	0,28	2,7	4,1

* $[\eta]_0$ относится к растворам в толуоле, $[\eta]_{\max}$ в толуоле с 5% пиридина.

Нами обнаружено, что замещение протонов групп COOH катионами металлов группы I приводит к значительному возрастанию $[\eta]_{\max}/[\eta]_0$ (таблица). Наблюдаемый эффект не может быть объяснен простым усилением внутрицепных контактов при замене водородных связей на взаимодействие ионных пар. Степень поджатия макромолекулярных клубков в общем случае должна определяться содержанием активных звеньев (кислотных или солевых) в сополимере и их средним числом \bar{z} в одном ассоциате. По приближенной оценке с использованием данных ИК-спектроскопии и вискозиметрии ионные пары в растворах иономера образуют ассоциаты, содержащие около четырех ионных пар (таблица). Таким образом, в разбавленных растворах иономеров число полярных звеньев сополимера, входящих в ассоциат, мало отличается от числа звеньев в кластере блочного иономера [2].

Полученные нами данные будут рассмотрены более подробно в отдельном сообщении.

Вологодский молочный
институт

Поступила в редакцию:
27 VII 1973

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Eisenberg, *Macromolecules*, 3, 147, 1970.
2. F. L. Binsbergen, C. F. Kroon, *Macromolecules*, 6, 145, 1973.
3. В. М. Гальперин, Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., A14, 2684, 1972.

УДК 541.64:542.952

МЕТОД СОВМЕСТНОГО ИНИЦИРОВАНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Г. П. Гладышев, Т. Ф. Шацкая, Е. И. Пеньков,
В. А. Буланов, В. А. Попов

Недавно [1] теоретически было показано, что при использовании метода совместного инициирования радикальной полимеризации (например, радиационно- или фотохимического с термохимическим) можно по-