

ладает микрогетерогенностью, свойством, которое, по-видимому, является специфичным для полимеров.

Е. М. Антипов, Ю. К. Овчинников,  
Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев

Поступило в редакцию  
17 IX 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

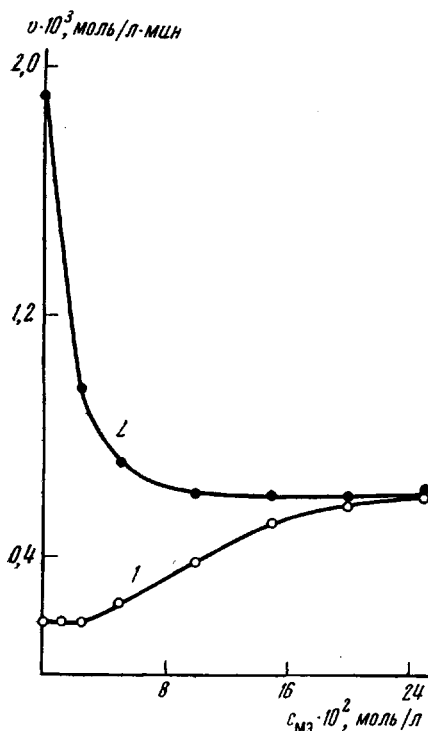
1. G. W. Stewart, Trans. Faraday Soc., 29, 982, 1933; G. W. Stewart, Phys. Rev., 35, 726, 1930; Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 329, 1969.
2. А. Гилье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961.

УДК 541.64:547.391.3

### КРИТИЧЕСКАЯ ДЛИНА РАСТУЩЕЙ ЦЕПИ ПРИ МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

Кооперативное взаимодействие растущей «дочерней» цепи и макромолекулярной матрицы является необходимым условием реализации матричных полиреакций. Такое взаимодействие может иметь место только, если длина (степень полимеризации  $P$ ) дочерней цепи выше некоторой критической величины  $\bar{P}_{кр}$ . До того, как длина дочерней цепи в процессе роста достигнет  $\bar{P}_{кр}$ , эта цепь растет независимо от матрицы; лишь по достижении  $\bar{P}_{кр}$  она ассоциирует с матрицей и начинается собственно матричная полимеризация [1, 2].

Мы попытались определить  $\bar{P}_{кр}$  при матричной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в присутствии матрицы — полиэтиленгликоля (ПЭГ) путем введения передатчика цепи, снижающего среднюю длину макромолекул и, следовательно, растущих макрорадикалов. Скорость матричной полимеризации МАК на ПЭГ в воде ниже, чем собственная скорость полимеризации МАК в тех же условиях, примерно в 10 раз [1, 2]. Поэтому надо ожидать, что как только концентрация передатчика станет настолько большой, что средняя длина растущих цепей станет меньше критической, т. е. растущие макрорадикалы утратят способность прикрепляться к матрицам, кинетический эффект ПЭГ окажется нивелированным и скорость полимеризации возрастет. Действительно из рисунка видно, что скорость полимеризации МАК в присутствии ПЭГ в воде при увеличении концентрации передатчика цепи меркаптоэтанола (МЭ) сначала остается постоянной (до концентрации МЭ  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л), а затем



Зависимость скорости полимеризации МАК в присутствии (1) и в отсутствие (2) ПЭГ от концентрации МЭ. Концентрация, моль/л: МАК и ПЭГ — 0,58; ДАК —  $6,4 \cdot 10^{-3}$ ; 50°; молекулярный вес ПЭГ — 20 000

растет, достигая величины, характерной для полимеризации МАК при тех же концентрациях МЭ, но в отсутствие матрицы. Этот кинетический

эффект не связан с изменением реакционной среды, так как добавки дифильных соединений, каким является и МЭ, не влияют на скорость полимеризации МАК в присутствии ПЭГ [2]; если матрица — ПЭГ отсутствует, то скорость полимеризации МАК в воде, как известно, уменьшается при добавлении дифильных соединений [2], с чем может быть связано и понижение скорости полимеризации МАК при увеличении концентрации МЭ (кривая 1). Поэтому наблюдаемый кинетический эффект — увеличение скорости полимеризации МАК в присутствии ПЭГ с возрастанием концентрации МЭ (кривая 2) следует полностью отнести за счет возрастания скорости передачи цепи и достижения условия  $\bar{P} \leq \bar{P}_{кр}$ . Это возрастание скорости происходит в интервале молекулярных весов  $\bar{M}_n$  ПМАК от 2000 до 700 (измеряли молекулярные веса полимера, образующегося в отсутствие матрицы) и указывает на то, что критическая длина растущих цепей ПМАК при матричной полимеризации МАК в присутствии ПЭГ в условиях опыта составляет величину 10—15 мономерных звеньев.

[МЭ] · 10 <sup>2</sup> , моль/л	2,5	5,0	10,0	20,0
Мол. вес ПМАК	2200	1700	700	520

Измеренный в диоксане методом криоскопии молекулярный вес ПМАК, полученной при [МЭ]=0,10 моль/л, равен 800.

Скорость полимеризации МАК измеряли dilatометрическим методом, инициатор — ДАК, молекулярные веса измерены осмометрическим методом в диоксане С. А. Павловой и И. И. Твердохлебовой, которым авторы выражают глубокую благодарность.

Ц. И. Недялкова, В. Ю. Барановский,  
И. М. Паписов, В. А. Кабанов

Поступило в редакцию  
31 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Осада, А. Д. Ангипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 191, 399, 1970.
2. И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Е. Осада, М. Лескано Брито, Ж. Реймонт, А. Н. Гвоздецкий, Высокомолек. соед., А14, 2462, 1972.