

наложением спектра радикала в фазе, обогащенной растворителем ( $\tau_c \approx 10^{-10}$  сек.), и в фазе, обогащенной полимером ( $\tau_c \approx 10^{-8}$  сек.) (рис. 2). Так как растворимость разных радикалов в каждой из фаз различна, то наблюдаемые суммарные спектры также отличаются, поэтому точки перегибов на кривых зависимостей времени корреляции от температуры отличаются для разных радикалов на 3—4°.

Следует особо подчеркнуть, что методом зонда можно определять  $T_{\Phi,p}$  для растворов с очень высокими концентрациями полимера. Пределы концентрационной зависимости  $T_{\Phi,p}$  ограничены температурой стеклования  $T_c$  данного раствора (рис. 3). При концентрациях  $>45$  вес. % ПС и  $>75$  вес. % ПВА температуры стеклования лежат выше  $T_{\Phi,p}$ , и расслаивания не происходит из-за ограниченной молекулярной подвижности системы. Однако в растворах полимеров и ниже  $T_c$  сохраняются участки с небольшой микровязкостью. Так, вблизи  $T_c$  время корреляции радикала I равно  $5 \cdot 10^{-9}$  сек., тогда как обычно при  $T_c$  полимеров время корреляции значительно больше [2].

Анализ спектров ЭПР (рис. 4) показывает, что в высококонцентрированных растворах ПВА и ПС и при температурах намного выше  $T_{\Phi,p}$ , т. е. в пределах одной фазы наблюдаются два времени корреляции, отвечающие участкам с различной локальной микровязкостью. Это означает, что в однофазных растворах имеются структурные образования с временем жизни не менее  $10^{-7}$  сек. [5].

Авторы выражают благодарность А. Л. Бучаченко за обсуждение работы, О. Г. Сельской за помощь в определении  $T_c$  термомеханическим методом, В. Д. Шолле и А. Б. Шапиро за предоставление радикалов.

Институт химической физики  
АН СССР

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
5 VI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

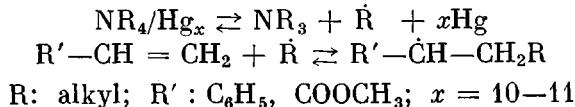
1. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. «Успехи химии и физики полимеров», «Химия», 1970.
2. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Сб. «Успехи химии и физики полимеров», «Химия», 1973.
3. W. F. Seyer, R. D. Walker, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2125, 1938.
4. В. М. Андреева, А. А. Тагер, С. А. Вшивков, Высокомолек. соед., Б14, 231, 1972.
5. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Т. А. Александрова, А. А. Тагер, Докл. АН СССР, 210, 1372, 1973.

УДК 541.64:542.952:549.291

#### ИНИЦИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЙНЫМИ АМАЛЬГАМАМИ

*B. И. Кошутин, А. А. Якубович*

Нами установлено, что инициирование процесса полимеризации непредельных соединений можно осуществлять не только с помощью органических веществ, способных диссоциировать на свободные радикалы (перекиси, диазосоединения и др. [1]), но и тетраалкиламмонийных амальгам, которые при температурах выше 20° подвергаются распаду по схеме [2]:



Ртутьорганические соединения данного ряда получали электролизом иодистого тетраметиламмония (анод — платина, катод — ртуть) в среде ДМФ (окончание процесса контролировали по исчезновению в растворе четвертичной соли, концентрацию амальгамы определяли по методике [2]) и брали в количестве 5% веса мономера (стирол, метилметакрилат). Молекулярные массы полученных полимеров изменяются в интервале  $(5-8) \cdot 10^4$  (вискозиметрически).

Для упрощения технологической схемы процесса получение амальгамы и полимеризацию олефинов вели одновременно посредством электролиза четвертичной соли в присутствии мономера. Это позволяет к тому же избежать накопления больших концентраций амальгам тетраалкиламмония и их преждевременного спонтанного разложения. Об идентичности механизмов реакций полимеризации по обеим методикам судили по согласованности хода кинетических кривых (определенны спектрофотометрически).

Новочеркасский политехнический институт  
им. С. Орджоникидзе

Поступила в редакцию  
16 VI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. X. C. Багдарасьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1950.
2. G. B. Porter, J. Chem. Soc., 2, 760, 1954.

УДК 532.77:539.55:541.64:547.1'128

## ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА И ПОЛИАРИЛАТА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И НАПРЯЖЕНИЙ СДВИГА \*

Г. О. Ботвинник, А. А. Тагер, В. Е. Древаль

Изучение вязкости концентрированных растворов полимеров в широком диапазоне напряжений и скоростей сдвига показало, что их поведение зависит от гибкости цепи и межцепного взаимодействия растворенного полимера [1]. Поэтому по виду кривых течения, значениям активационных параметров в ряде случаев можно судить об этих важных характеристиках полимеров. С этой точки зрения представляет интерес изучение вязкости концентрированных растворов полидиметилсилоксана (ПДМС) и ароматических полиэфиров, поскольку на основе подобных им олигомеров изготавливают блок-сополимеры, например, блок-сополимеры метилсилоксана и бисфенола А-карбоната [2].

Исследовали ПДМС и полиарилат Ф-2 — продукт поликонденсации фенолфталеина и терефталевой кислоты (ПА). Молекулярная масса ПА, определенная вискозиметрически, равна  $1,1 \cdot 10^6$ , ПДМС —  $9,35 \cdot 10^5$ . Исследовали растворы ПА в тетрахлорэтане и диоксане, ПДМС — в этилбензоле. Объемная доля полимера в растворах  $\varphi_2 = 0,30$ . Характеристики объектов и методика исследования приведены в работе [3].

Из рис. 1 следует, что во всем изученном диапазоне температур зависимость логарифма вязкости от логарифма напряжения сдвига для растворов обоих полимеров выражается неполными кривыми течения. Аналогичная картина наблюдалась и для раствора ПА в более плохом по сравнению с тетрахлорэтаном растворителе — диоксане [4].

\* В экспериментальной части исследования принимали участие В. И. Новицкая и В. Р. Розенфельд.