

3. Adams H. E., Ahad E., Chang M. S., Stuchbury J. E., Davis D. B., French D. M., Hyer H. J., Law R. D., Simkins R. J. J., Tremblay M. A. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, N 1, p. 269.
4. Spatorico A. L., Coulter B. J. Polymer Sci. A-2, 1973, v. 11, N 6, p. 1139.

Ярославский завод
синтетического каучука
Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
15.VIII.1980

DETERMINATION OF K_n AND a COEFFICIENTS FOR OLIGOMERS FROM THE DATA OF LIQUID CHROMATOGRAPHY

Shilov A. D., Basov B. K., El'tekov Yu. A.

Summary

The K_n and a coefficients in Mark-Kuhn-Hawink equation for three serial oligomers on the basis of butadiene-1,3 have been determined with the aid of gel-chromatography, viscometry and measuring of the heat effects of the condensation with the purpose of their usage for the treatment of chromatographic data. The possibility to apply the universal calibration dependence to the determination of \bar{M}_n of narrow fractions of oligomers in the range of molecular masses from 10^3 up to 10^4 was shown. The satisfactory coincidence of results of the determination of \bar{M}_n by measuring the heat effects of the condensation and by gel-chromatography in the combination with viscometry was observed.

УДК 541(64+127):543.253

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО СВЯЗЫВАНИЮ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ИОНОВ ДЕПОЛЯРИЗАТОРА

Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Ахмедъянова Р. А.

Предложен новый метод оценки кинетики полимеризации и сополимеризации ионогенных мономеров, основанный на эффекте связывания полярографически активных ионов деполяризатора (в нашем случае Cd^{2+}) макромолекулами полиэлектролитов. Эффект связывания Cd^{2+} для систем, в которые вводили постоянный объем пробы из реактора и поддерживали постоянную концентрацию деполяризатора, зависит от концентрации полиэлектролита, а значит и от степени конверсии. На примере полимеризации акриловой кислоты, калиевой соли виниламида янтарной кислоты, калиевой соли стиролсульфокислоты и сополимеризации акриловой кислоты и калиевой соли стиролсульфокислоты с акриламидом доказано существование однозначной зависимости между долей связанных полационных ионов деполяризатора и степенью конверсии. Помимо химической природы мономера и полимера эффект связывания Cd^{2+} зависит от исходной концентрации и степени нейтрализации ионогенного мономера, а также от величины ионной силы.

Как известно, полярографический метод успешно применяют для оценки кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации [1-3]. В известных вариантах метода контроль за кинетикой синтеза полимеров осуществляли по результатам прямого определения текущих концентраций полярографически активных мономеров, либо по данным косвенных методов, основанных на оценке текущих концентраций бром-, ртуть-, ацетатпропионовых мономеров. В данном сообщении рассмотрены возможности полярографического метода оценки кинетических параметров процессов полимеризации и сополимеризации ионогенных мономеров по эффекту связывания ионов деполяризатора макромолекулами полиэлектролитов.

Сущность предлагаемого метода становится понятной при рассмотрении наиболее общей схемы процесса полимеризации ионогенного мономера. Пусть A — ионогенный мономер, а L — ион деполяризатора, способный к реакции обмена с противоионом A . Процесс радикальной полимеризации мономера A включает в простейшем случае три стадии: иницирование, рост и обрыв кинетических цепей (по механизму рекомбинации или диспропорционирования) [4]. Скорость процесса описывается из-

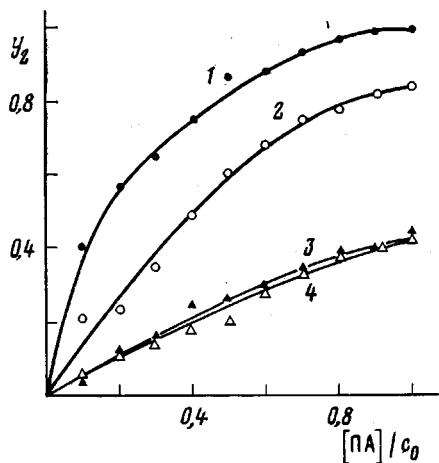


Рис. 1

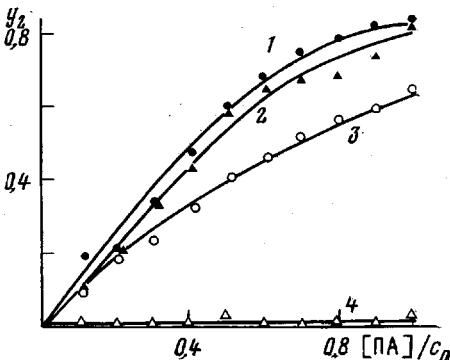


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $y_2 = 1 - (i/i_0)$ от мольной доли полимера в смесях полимер – мономер ([CdCl₂] = 2 · 10⁻³ моль/л); 1 – [Na-AK] + [ПNa-AK] = 2 · 10⁻² моль/л; $\bar{M}_v = 6,55 \cdot 10^5$; 2 – [KCCSK] + [ПKCCSK] = 4 · 10⁻³ моль/л; $\bar{M}_v = 2,98 \cdot 10^5$; 3 – акриламид + KCCSK = 1 : 1 + [П(акриламид + KCCSK)] = 1 : 1 = 2 · 10⁻³ моль/л; 4 – [KCCSK] + [ПKCCSK] = 10⁻³ моль/л; $\bar{M}_v = 2,98 \cdot 10^5$

Рис. 2. Зависимость $y_2 = 1 - (i/i_0)$ от мольной доли полимера в смесях KCCSK – ПKCCSK при изменении ионной силы. [CdCl₂] = 2 · 10⁻³ моль/л, [KCCSK] + [ПKCCSK] = 4 · 10⁻³ моль/л, $\bar{M}_v = 2,98 \cdot 10^5$; [KCl], моль/л: 0 (1), 0,001 (2), 0,005 (3) и 0,1 (4).

вестным соотношением

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} (2/f_{\text{расп}}[I])^{1/2} [M],$$

где $k_{\text{расп}}$, k_p и k_0 – константы скорости распада инициатора, роста и обрыва цепей соответственно, f – эффективность инициирования, [I] и [M] – концентрации инициатора и мономера соответственно, t – время. Для оценки интегральной скорости процесса полимеризации удобно оперировать степенью конверсии ψ

$$\psi(t) = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

В этом случае концентрация полимера в любой момент времени равна $\psi(t)[A_0]$, мономера – $[1 - \psi(t)][A]_0$; по мере развития процесса полимеризации концентрация полимера (ПА) возрастает и антибатно этому изменяется концентрация мономера.

Ранее было показано [5–7], что в области малых концентраций индифферентного электролита (<0,05 моль/л) величина предельного полярографического тока i для систем с постоянной концентрацией деполяризатора (т. е. [L]=const) зависит от концентрации ионогенного полимера в том случае, если он содержит группы, связывающие L. Отмеченный эффект обусловлен тем, что с увеличением [ПА] уменьшается доля свободных ионов [L]_{своб}, а это сопровождается уменьшением i , так как связанные макромолекулами ионы деполяризатора [L]_{связ} гораздо менее активны в приэлектродных реакциях [5, 8]. Совсем иной характер зависимости $i=f([A])$, так как ионогенный мономер A выступает с функцией электролита и поэтому оказывает влияние лишь на миграционную составляющую предельного тока [5, 6]. Поэтому для модельных систем с [L]=const, [A]+[ПА]=const=c₀ (концентрация ПА выражена в основных молях) предельный ток должен зависеть от соотношения мономер – полимер, а значит и от ψ , поскольку для обычного режима полимеризации

$$\psi = \frac{[\text{ПА}]}{[\text{ПА}] + [\text{A}]} = \frac{[\text{ПА}]}{c_0}$$

Нетрудно показать, что параметры

$$y_1 = \frac{i}{i_0} \quad \text{и} \quad y_2 = 1 - \frac{i}{i_0} \quad (1)$$

(i и i_0 – соответственно предельные токи смесей мономер – полимер различного состава при условии [A]+[ПА]=c₀ и системы с [A]=c₀, а значит [ПА]=0) зависят от [ПА]/c₀ и характеризуют соответственно долю свободных y_1 и связанных y_2 полимером ионов деполяризатора L.

Для различных по химической природе водорастворимых полиэлектролитов с увеличением [ПА] ([ПА]+[A]=const) y_2 возрастает (рис. 1), а значит i снижается.

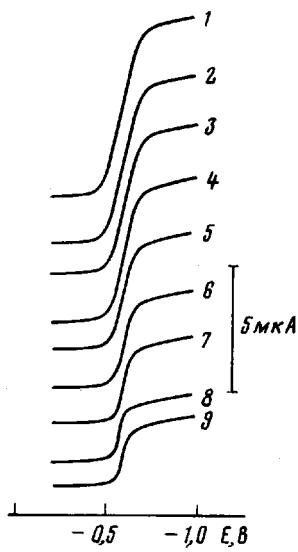


Рис. 3

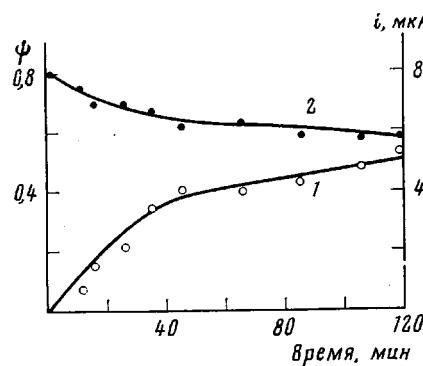


Рис. 4

Рис. 3. Полярограммы Cd^{2+} в присутствии 0.1 см^3 пробы, отбиаемой при полимеризации КССК при 70° , $[\text{CdCl}_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{KCCSK}]_0 = 0.3$ моль/л, $[\text{I}]_0 = 0.1\%$. Время полимеризации, мин: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 25 (5), 35 (6), 45 (7), 65 (8), 85 (9)

Рис. 4. Временная зависимость степени конверсии (1) и предельного тока восстановления Cd^{2+} (2) в присутствии 0.1 см^3 пробы, отбиаемой при полимеризации КССК, $[\text{CdCl}_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 70° ; $[\text{KCCSK}]_0 = 0.1$ моль/л, $[\text{I}]_0 = 0.1\%$

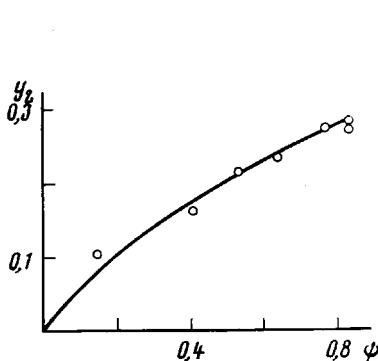


Рис. 5

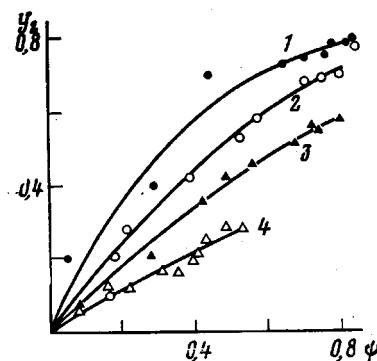


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $y_2 = 1 - (i_1/i_0)$ от степени конверсии при полимеризации КВАЯК при 60° , $[\text{CdCl}_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{KVAJK}]_0 = 0.3$ моль/л, $[\text{I}]_0 = 10\%$

Рис. 6. Зависимость $y_2 = 1 - (i_1/i_0)$ от степени конверсии для различных начальных концентраций мономера при полимеризации КССК при 70° , $[\text{CdCl}_2] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{KCCSK}]_0$, моль/л: 0,4 (1); 0,3 (2); 0,2 (3); 0,1 (4); $[\text{I}]_0 = 0,1\%$

Величина эффекта связывания Cd^{2+} зависит в существенной мере от химической природы полиэлектролита, о чем можно судить из сопоставления кривой 1 для натриевой соли поликарболовой кислоты $\text{P}(\text{Na} - \text{AK})$, кривой 2 для калиевой соли полистиролсульфокислоты (ПКССК) и кривой 3 для смеси ПКССК с поликарбамидом. Величина y_2 зависит и от исходной концентрации мономера c_0 , о чем можно судить из сравнения кривых 2 и 4 на примере КССК. Как и следовало ожидать, увеличение c_0 сопровождается увеличением y_2 , т. е. эффект связывания Cd^{2+} полианионом (ПКССК) становится более выраженным с ростом c_0 .

С учетом эффективной концентрации полиэлектролита в полярографической ячейке для систем с $[\text{CdCl}_2] = \text{const}$ просто объяснить [5] зависимость эффекта связывания Cd^{2+} макромолекулами полиэлектролитов от ионной силы растворов (рис. 2). С увеличением ионной силы величина y_2 уменьшается (кривые 1–4) и для ионной силы, равной 0,1 моль/л (кривая 4), эффект связывания Cd^{2+} полианионом становится настолько малым по величине, что он не может быть использован для оценки концентрации полимера.

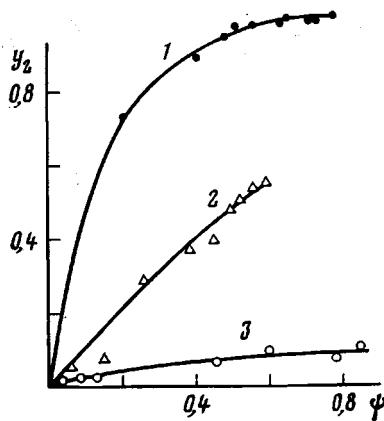


Рис. 7

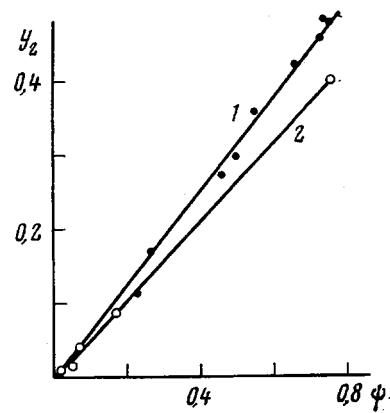


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость $y_2 = 1 - (i/i_0)$ от степени конверсии при полимеризации АК различной степени нейтрализации. $T = 70$ (1, 2) и 50° (3). $[CdCl_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ (1, 3) и 10^{-3} моль/л (2). $[AK]_0 = 2$ (1, 3); 1,5 моль/л (2) $[I]_0 = 0,89$ (1, 3) и 1% (2). Степени нейтрализации АК $Na_2CO_3 \alpha = 0$ (3), 50 (2), 100% (1)

Рис. 8. Зависимость $y_2 = 1 - (i/i_0)$ от степени конверсии при сополимеризации акриламида с КССК (1) и с АК (2) при $\alpha = 50\%$, 70° ; $[CdCl_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ (1), $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2); $KCCSK_0 = [акриламид]_0 = 0,2$ моль/л; $[AK]_0 = [акриламид]_0 = 1,5$ моль/л, $[I]_0 = 0,1\%$

После такого предварительного анализа не представляет сложности и переход к заключению о том, что, если полярографическому анализу подвергается однократная по объему пробы из реакционной системы, по мере нарастания ψ антибатно должна изменяться и величина $i(t)$. Качественным подтверждением этому могут служить полярограммы Cd^{2+} с добавкой 0,1 см³ пробы: высоты полярографических волн непрерывно уменьшаются по ходу процесса полимеризации (ср. кривые 1-9, рис. 3). На рис. 4 показана динамика изменения ψ и i , как функции времени полимеризации для одной из исследованных систем; зависимости $\psi(t)$ (кривая 1) и $i(t)$ (кривая 2) антибатны.

Из физического смысла параметра y_2 , а также из характера зависимости y_2 от $i(t)$ (1), следует, что параметр y_2 должен изменяться симбатно с ψ , а значит должна существовать однозначная зависимость $y_2 = f(\psi)$. При надлежащем выборе значений c_0 в наиболее простом случае можно ожидать прямо пропорциональной зависимости между y_2 и ψ , т. е. $y_2 \sim \psi$. Данные рис. 5 для калиевой соли виниламидоянтарной кислоты (КАВАЯК), рис. 6 для КССК и рис. 7 для АК подтверждают эти соображения. Из приведенных данных видно, что помимо химической природы полимерного компонента характер зависимости $y_2 = f(\psi)$ определяется исходной концентрацией ионогенного мономера (ср. кривые 1-4, рис. 6 для КССК) и характером противоионов-полиэлектролита (рис. 7). По данным рис. 7 для АК видно, что с увеличением степени нейтрализации эффект связывания Cd^{2+} полианионом заметно возрастает (переход от кривой 3 к кривым 2 и 1), что согласуется с данными для ряда модельных систем [6, 7].

В определенной области значений ММ эффект связывания иона деполяризатора макромолекулами полиэлектролита зависит и от величины ММ полимера [6]. Поэтому нами специально было проконтролировано изменение ММ ПКССК при синтезе. Для системы с $[KCCSK]_0 = 0,3$ моль/л, $[I]_0 = 0,1\%$ при 50° в моменты времени $t = 15, 30, 60$ и 120 мин были отобраны пробы, и молекулярные массы \bar{M}_v для ПКССК оказались соответственно равными $2,16 \cdot 10^5$; $2,26 \cdot 10^5$; $2,28 \cdot 10^5$ и $1,93 \cdot 10^5$, т. е. зависимость \bar{M}_v от ψ для исследованной системы была слабая, и ее можно не учитывать при обработке данных эксперимента.

Помимо полимеризации мы исследовали возможности предлагаемого метода и для изучения процесса сополимеризации в системах, где один из мономеров является ионогенным. О принципиальной возможности такого подхода для оценки кинетики сополимеризации можно судить по зависимости степени связывания ионов деполяризатора от концентрации сополимера [9], о чем свидетельствуют и данные рис. 1 (кривая 3) для сополимера КССК с акриламидом. В случае сополимеризации акриламида с КССК (рис. 8, кривая 1), и с АК (рис. 8, кривая 2) существует однозначная зависимость между y_2 и ψ , а значит предлагаемый метод можно использовать и для оценки кинетических параметров сополимеризации ионогенных мономеров. При сополимеризации акриламида с КССК и с АК в условиях эксперимента изменение состава сополимера с ростом ψ несущественно, а поэтому автоматически устранились возможные осложнения по зависимости y_2 от состава сополимера. Очевидно, что осложнения, связанные с изменением состава макромолекул (β) по мере развития процесса сополимеризации могут быть в принципе устранены введением усложненных градиуровочных кривых $i = f(\beta)$ [9].

Разработанный метод контроля валовой кинетики полимеризации и сополимери-

зации ионогенных мономеров по данным $i=f(t)$ по всей вероятности приложим не только к синтезу полиэлектролитов, но и к синтезу неионогенных полимеров, способных образовывать комплексы с ионом деполяризатора [10].

КССК очищали трехкратной перекристаллизацией из 95%-ного этилового спирта, содержание основного вещества по данным ртутно-ацетатного метода составляло 98,5%. Акриламид очищали двукратной перекристаллизацией из бензола, т. пл. 84,5°. АК дважды перегоняли под вакуумом, n_D^{20} 1,4224. Na - АК получали взаимодействием стехиометрических количеств АК и Na_2CO_3 . КВАЯК получали из винил-сукцинимида взаимодействием с KOH в среде безводного метилового спирта [11]. Содержание основного вещества по данным бромид-броматного метода составляло 98%.

Персульфат аммония очищали двукратной перекристаллизацией из воды. Во всех опытах использовали бидистиллированную воду. Остальные реагенты имели марки ч.д.а. и х.ч.

П(Na - АК), ПКССК, сополимер акриламида с КССК получали радикальной полимеризацией в водных растворах соответствующих мономеров в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. П(Na - АК) пересаждали из водных растворов дистилловым эфиrom, ПКССК - ледяной уксусной кислотой, сополимер акриламида с КССК - ацетоном. После промывки осадителями полученные полимеры сушили под вакуумом до постоянной массы и анализировали на содержание остаточных мономеров бромид-броматным или полярографическим методами.

ММ полиэлектролитов определяли по данным вискозиметрических измерений. Для сополимера акриламида с КССК было определено предельное число вязкости в 0,5 М NaCl при 30°, которое оказалось равным $2,4 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$.

Полимеризацию осуществляли в реакторе (объем 75 см³), снабженном обратным холодильником, термометром, магнитной мешалкой, устройством для подачи инертного газа и отбора проб. В раствор мономера после термостатирования и продувки инертным газом в течение 20 мин при работающей мешалке с помощью шприца вводили раствор инициатора, и этот момент принимали за начало полимеризации. Полимеризацию проводили в водных растворах в атмосфере гелия; инициатором при полимеризации КССК, АК, Na - АК и сополимеризации акриламида с АК и с КССК служил $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, а при полимеризации КВАЯК - H_2O_2 . С помощью шприца через определенные промежутки времени из реактора отбирали по 0,2-0,5 см³ пробы. 0,1 см³ пробы использовали для оценки степени связывания Cd^{2+} , а остаток пробы (0,1-0,4 см³) использовали для оценки концентрации мономера в реакционной смеси. Концентрацию мономера в пробе в случае Na - АК, АК, КВАЯК определяли бромид-броматным методом, а для КССК косвенным полярографическим методом через псевдонитрозит [12]. Информацию о связывании Cd^{2+} полиэлектролитами получали по данным полярографических определений в водных растворах CdCl_2 , в которые вводили 0,1 см³ пробы. Полярографические измерения выполняли на приборе LP-60, ртутный электрод имел следующие характеристики: $m=1,77 \text{ мг}/\text{с}$, $\tau=4,01 \text{ с}$ (при разомкнутой цепи). Анодом служил слой донной ртути. Кислород из растворов удаляли барботированием электролитическим водородом в течение 10 мин. Модельные смеси мономер - полимер готовили смешением расчетных количеств водных растворов полимера и мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безуглый В. Д. Полярография в химии и технологии полимеров. 2-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1968. 232 с.
2. Брауз Г. М. Полярография. В кн.: Аналитическая химия полимеров. М.: Мир, 1965, т. 2, с. 343.
3. Мягченков В. А. Полярография. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 142.
4. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 300 с.
5. Laranje S., Oman S. Makromolek. Chem.. 1962, v. 53, p. 46.
6. Куренков В. Ф., Газина Ф. И., Мягченков В. А. Ж. аналит. химии, 1977, т. 32, № 4, с. 712.
7. Kurenkov V. F., Achmedjanova R. A., Myagchenkov V. A. Electrochim. Acta, 1979, v. 24, N 9, p. 949.
8. Tanford C. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, N 1, p. 211.
9. Ахмедянова Р. А., Куренков В. Ф., Кузнецов Е. В., Мягченков В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 23, № 6, с. 417.
10. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 398 с.
11. Бондаренко С. Г., Николаев А. Ф. Ж. общ. химии, 1965, т. 35, № 1, с. 117.
12. Куренков В. Ф., Кукушкина И. А., Гершман С. Д., Кузнецов Е. В., Мягченков В. А. Ж. аналит. химии, 1975, т. 30, № 1, с. 160.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
4.X.1980

**POLAROGRAPHIC ANALYSIS OF KINETICS OF SYNTHESIS
OF POLYELECTROLYTES BASED ON BINDING
OF DEPOLARIZER IONS BY MACROMOLECULES**

Myagchenkov V. A., Kurenkov V. F., Akhmedyanova R. A.

Summary

The new method of the evaluation of kinetics of the polymerization and copolymerization of ionogenic monomers is proposed based on the effect of binding of polarographically active depolarizer ions (in this case Cd²⁺) by polyelectrolytes macromolecules. The effect of Cd²⁺ binding for systems with the constant volume of the probe introduced from the reactor and constant concentration of depolarizer depends on the concentration of polyelectrolyte and consequently on the degree of conversion. For the polymerization of acrylic acid, potassium salt of vinylamidosuccinic acid, potassium salt of styrenesulfonic acid and for the copolymerization of acrylic acid and potassium salt of styrenesulfonic acid with acrylamide the existence of the unique relation between the fraction of depolarizer ions binded by polyion and degree of conversion is proved. Besides the chemical nature of monomer and polymer the effect of Cd²⁺ binding depends on the initial concentration and degree of neutralization of ionogenic monomer and on the value of ionic strength.

УДК 541.64:536.7

**ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ МЕТОДОМ РЕФРАКТОМЕТРИИ
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРЫХ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ
СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР – ПЛАСТИФИКАТОР**

Тагер А. А., Вишков С. А., Поляк О. Э.

Показана возможность использования рефрактометрического метода для построения фазовых диаграмм систем полимер – пластификатор в том случае, если показатели преломления компонентов близки и метод точек помутнения не может быть применен. Впервые определены с помощью метода рассеяния света вторые вириальные коэффициенты для пластифицированной системы.

Одним из наиболее эффективных методов оценки термодинамической совместимости пластификаторов и полимеров является непосредственная оценка их взаимной растворимости в широкой области температур, информацию о которой дают фазовые диаграммы, получаемые обычно методом точек помутнения (метод Алексеева). Однако этот метод не может быть использован, если показатели преломления компонентов близки. Поэтому очень важно изыскание иных методов построения фазовых диаграмм пластифицированных систем.

В данной работе для этой цели был использован рефрактометрический метод, предложенный Рехаге [1]. Этим методом были изучены модельная система ПС – циклогексан (ЦГ), диаграмма состояния которой хорошо известна, и система ПММА – транс-(2-хлорти)fosfat, показатели преломления компонентов которой n_D отличаются только на 0,011 [2]. Для этой же системы были определены вторые вириальные коэффициенты A_2 , что вообще впервые сделано для пластифицированных систем.

Исследовали ПС ($\bar{M}_v=1,9 \cdot 10^5$) и ПММА ($\bar{M}_v=4,8 \cdot 10^4$). Пластификатор – транс-(2-хлорти)fosfat (ТХЭФ) – высококипящая жидкость с $T_{кип}=173^\circ$ и плотностью $\rho=0,9220$ г/см³ [2] был предоставлен нам Институтом химии и технологии полимеров им. В. А. Каргина. Растворы с весовой долей полимера $\omega_2<0,25$ готовили в ампулах в течение нескольких суток при 70° (ПС – ЦГ) и 120° (ПММА – ТХЭФ). Концентрированные ($\omega_2>0,25$) растворы ПММА готовили в виде пленок. Для этого на целлофановую подложку помещали заранее приготовленные толуольные растворы ПММА и ТХЭФ в определенных соотношениях. Полученные прозрачные смеси выдерживали при $40-50^\circ$ в течение нескольких суток до полного испарения общего растворителя – толуола. Толщина полученных пленок составляла 0,3–0,5 мм.

Для определения показателя преломления n_D каплю раствора или пленку помещали между призмами рефрактометра ИРФ-22; температуру изменяли со скоростью 5 град/ч. Точность терmostатирования растворов (пленок) составляла $\pm 0,1^\circ$.

Вторые вириальные коэффициенты определяли методом светорассеяния. Для этого растворы ПММА в пластификаторе и пластификатор обессыпывали фильтрованием под давлением ~ 2 атм через тефлоновую ткань с размером пор 1–3 мкм. Светорассеяние растворов измеряли с помощью фотоэлектрического нефелометра. Источником света служил гелийнеоновый лазер ЛГ-75-1 с длиной волнны 632,8 нм. Рассеянный раствором свет регистрировали фотоумножителем ФЭУ-28.