

ся полярностью конца растущего макрорадикала в зависимости от предпоследнего звена. Известно [7], что взаимодействие МАК с сильными электронодонорными растворителями значительно уменьшает полярность  $e$  этого мономера ( $Q-e$ -схема Алфрея и Прайса). Несомненно, меняется и полярность конца растущего радикала МАК и, видимо, больше, чем мономера, так как макрорадикал одновременно взаимодействует со многими молекулами растворителя ( $Q-e$ -схема полярности мономера и соответствующего радикала не разделяет). Тогда при сополимеризации МАК с другим мономером в таких растворителях полярность активного центра макрорадикала, заканчивающегося звеном МАК, должна зависеть от предпоследнего звена. Если предпоследнее звено из другого мономера, не взаимодействующего с растворителем, то полярность конца макрорадикала останется сравнительно выше. И действительно, расчеты показали, что значение  $e$ , рассчитанное на основе  $r_{12}$ , выше, чем на основе  $r_{22}$ ; в растворах ДМСО и ДМСО :  $\text{H}_2\text{O} = 50 : 50\%$   $\Delta e$  составляет 0,11 и 0,14 соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 7. С. 1261.
2. Bajoras G., Makuška R. // Polymer J. 1986. V. 18, № 12. P. 955.
3. Candal F., Zekhnini Z., Heatley F. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1895.
4. Chajó R., Ubara H., Nishioka A. // Polymer J. 1972. V. 3. № 6. P. 670.
5. Ito K., Yamashita Y. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 6. P. 2165.
6. Макушка Р. Ю., Баёрас Г. И., Шулкус Ю. К., Болотин А. Б., Роганова З. А., Смолинский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 567.
7. Herma H., Ulbricht J. // Faseforsch. und Textiltechn. 1965. B. 16. № 8. S. 387.

Вильнюсский государственный  
университет им. В. Каунаса

Поступила в редакцию  
13.VII.1987

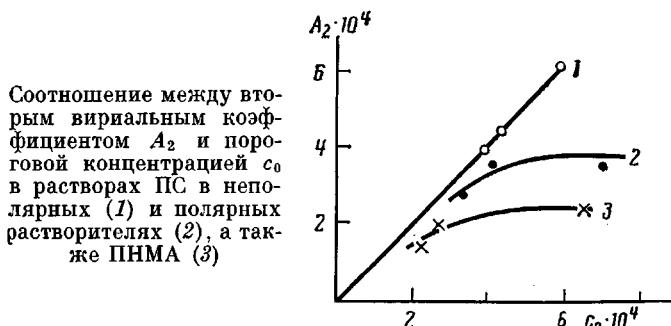
Институт промышленных наук при  
Токийском университете,  
Япония

УДК 541.64 : 532.77

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Эскин В. Е., Киппер А. И.

В ряде публикаций [1–3] мы сообщали о наличии квазигоризонтального участка протяженностью  $c_0$  на графиках  $cH/I=f(c)$  ( $c$  — концентрация,  $I$  — интенсивность рассеяния,  $H$  — оптическая постоянная) светорассеяния растворов полимеров и сопутствующих этому явлению факторах. Характер взаимосвязи между величинами такого участка и  $A_2$  (наклона графика, следующего за участком  $c_0$ ) оставался, однако, невыясненным.



Для образцов ПС с  $M=1,9 \cdot 10^5$  и полинафтилметакрилата (ПНМА) с  $M=3,9 \cdot 10^5$  с одинаковым числом звеньев в цепи провели соответствующее исследование в растворителях различного термодинамического качества — полярных и неполярных. В использованном наборе растворителей величи-

ны характеристической вязкости ПС  $[\eta]$  изменялись в 1,5 и  $A_2$  — в 2 раза.

Для исследованных полимеров величина  $Y = \frac{c_0}{A_2} \frac{\mu_p}{\mu_\pi \epsilon}$  (здесь  $\mu_\pi$ ,  $\mu_p$  и  $\epsilon$  — соответственно дипольные моменты полимера, растворителя и диэлектрическая постоянная последнего) инвариантна для растворителей сходной химической структуры в отношении содержания или отсутствия группы  $\text{—C}\begin{smallmatrix}\parallel\\=\end{smallmatrix}\text{O}$ . Так, для растворов ПС в ДМФА и МЭК  $Y=0,41$ , тогда как в

бутилхлориде — 0,77. Для ПНМА в дихлорэтане и 1,4-диоксане  $Y=0,20$ , а в ацетофеноне  $Y=0,29$ . Таким образом, свойства растворителя по отношению к полимеру (наряду с величиной  $[\eta]$ ) могут получить еще одно численное выражение.

На примере ПС установлено также, что для неполярного (слабополярного) полимера в неполярных растворителях отношение  $c_0/A_2$  является инвариантом, в данном случае  $c_0/A_2=0,93$ . Для ПС в полярных растворителях и для ПНМА постоянство  $c_0/A_2$  не имеет места (рисунок). Отметим, что при этом наклон графиков  $A_2=f(c_0)$  у полярного полимера ПНМА значительно меньше, чем у слабополярного ПС.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Барановская И. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 533.
2. Эскин В. Е., Барановская И. А., Худайбердиеев У. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 364.
3. Eskin V. E., Baranovskaya I. A., Khudaiberdiev U. S. // Polymer J. 1986. V. 18. № 11. P. 795.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VII.1987

УДК 541(127+64) : 542.952

## ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА КИНЕТИКУ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ И МОНОМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛА

Махаева Е. Е., Лачинов М. Б., Стародубцев С. Г.,  
Кабанов В. А.

Полимерные материалы, получаемые трехмерной радикальной полимеризацией, находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Редкосшитые полимеры на основе метакриловых эфиров являются основными материалами для изготовления гидрофильных контактных линз. В ряде работ рассматривается радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии небольшого количества диметакрилата этиленгликоля [1–8].

Цель настоящей работы — исследование влияния природы и концентрации сшивющего агента на кинетику радикальной полимеризации ряда алкилметакрилатов в массе: метилметакрилата (ММА), бутилметакрилата (БМА), октилметакрилата (ОМА) и монометакрилата этиленгликоля (МЭГ). В качестве сшивющего агента использовали диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) и диметакрилат тетраэтиленгликоля (ТГМ-4), длина мостиков между двойными связями которых сопоставима с длиной боковых заместителей изучаемых мономеров.

Полимеризацию проводили в ампулах диаметром 3 мм в атмосфере аргона. Для полимеризации использовали свежеперегнанные мономеры. Инициатором служила перекись бензоила (ПБ), перекристаллизованная из хлороформа. Кинетические измерения проводили на микрокалориметре ДАК-1-1а в изотермическом режиме при 60 и 80°. Из экспериментальных зависимостей скоростей тепловыделения от продолжительности реакции, полученных при полимеризации всех изученных мономе-