

Зависимость приведенной вязкости ПА-І (а) и ПА-ІІ (б) от концентрации полимеров в воде в присутствии NaCl (1), KCl (2), LiCl (3) и в отсутствие соли (4)

Таким образом, путем изменения положения заместителей в бензольном кольце фталевых кислот создается возможность направленного регулирования конформационного состояния полиэлектролитных молекул. Впервые обнаружен водорастворимый синтетический ПА с заряженными группами, конформация которого в воде приближается к стержнеобразной, установленной ранее лишь для полипептидов со спиральной структурой.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию
12.12.89

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. М. Ю. Заремский, С. М. Мельников, А. В. Оленин,
С. И. Кучанов, Е. С. Гарина, М. Б. Лачинов,
В. Б. Голубев, В. А. Кабанов

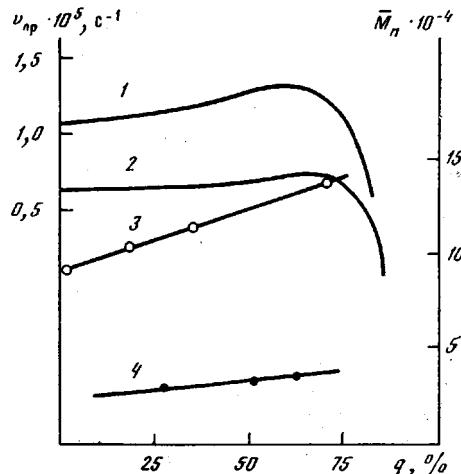
ОБ ОТСУТСТВИИ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ ИНИФЕРТЕРОВ

При радикальной гомополимеризации стирола и ММА в присутствии тетраэтилтиурамдисульфида гель-эффект в области глубоких конверсий практически отсутствует.

Известно, что радикальная полимеризация в присутствии традиционных инициаторов сопровождается автоускорением (гель-эффект). На практике это может приводить к локальным перегревам в системе, к заметному уширению ММР полимера, что отрицательно сказывается на его свойствах [1].

В последнее время предложен новый тип радикальных инициаторов, так называемых инифтертов, в присутствии которых реакция обрывы цепи становится обратимой, т. е. процесс удлинения каждого макрора-

Зависимость приведенной скорости полимеризации в массе $v_{\text{пр}}$ (1, 2) и среднечисленной ММ (3, 4) от конверсии q в системах MMA - ТД (1, 4) и стирол - ТД (2, 3), $[\text{ТД}] = 2,0 \cdot 10^{-2}$ (1, 4) и $8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2, 3). 70°



дикала включает его многократную рекомбинацию с осколком инициатора и многократное реинициирование. Проведенное ранее исследование позволило предложить кинетическую модель полимеризации с участием инифертера [2]. Из предложенной модели вытекает важное следствие — отсутствие гель-эффекта, что обусловлено установленным отсутствием обрыва в результате бимолекулярного взаимодействия макрорадикалов.

В настоящей работе получили экспериментальное подтверждение сделанного ранее предположения на примере радикальной гомополимеризации MMA и стирола в массе в присутствии типичного инифертера N, N', N'-тетраэтилтиуродисульфида (ТД) до глубоких степеней превращения при 70° .

На рисунке приведены дифференциальные кинетические кривые для приведенной (т. е. отнесенной к текущей концентрации мономера) скорости полимеризации этих мономеров. Видно, что приведенная скорость полимеризации стирола практически не изменяется на протяжении всего процесса. Для MMA наблюдается лишь незначительное ($\sim 20\%$) увеличение скорости в интервале 25–60% конверсии, что в ~ 70 раз меньше, чем при его полимеризации в тех же условиях с обычными инициаторами [1].

ММ образующихся полимеров линейно возрастает с увеличением степени конверсии (рисунок), что соответствует упомянутому выше механизму удлинения макрорадикалов. Примечательно, что коэффициент полидисперсности ПС и ПММА практически не изменяется в ходе реакции и составляет 1,7–1,8 и 1,9–2,0 соответственно. Известно, что в условиях гель-эффекта эта величина на глубоких конверсиях достигает 4–5 [1].

Таким образом, впервые экспериментально показано, что при радикальной полимеризации с участием инифертеров может отсутствовать гель-эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. 135 с.
- Кучанов С. И., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Гарина Е. С., Голубев В. Б. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 371.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
29.12.89