

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 5

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

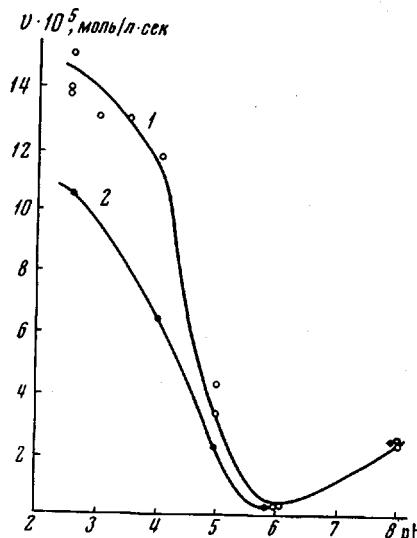
УДК 541(64+8):542.952

### О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ РН И ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА КОНСТАНТУ СКОРОСТИ РОСТА ЦЕПИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Глубокоуважаемый редактор!

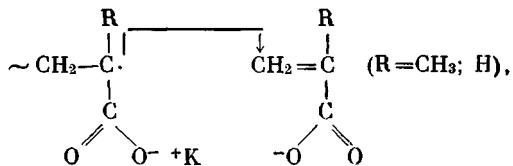
Ранее было показано, что скорость полимеризации метакриловой (МАК), а также акриловой (АК) кислоты в водном растворе резко падает с ростом pH в кислой области pH [1—4]. Причина этого явления оставалась неизвестной. В настоящей работе нами показано, что падение общей скорости полимеризации МАК обусловлено падением константы скорости

Зависимость начальной скорости полимеризации МАК, измеренной дилатометрическим методом (1), и отношения элементарных констант роста и передачи цепи  $k_p / k_{tr}$  (пена деления равна единице) (2) от pH реакционного раствора,  $[МАК] = 1$ ;  $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $60^\circ$ ; радикальный передатчик — меркаптоэтанол



роста цепи в результате ионизации мономера ( $pK_a = 4.32$ ). Об этом свидетельствует сопоставление изменения общей скорости полимеризации МАК и отношения элементарных констант скоростей роста и передачи цепи  $k_p / k_{tr}$  в области pH = 2—6. Значения  $k_p / k_{tr}$  были найдены в результате изучения действия радикального передатчика цепи — меркаптоэтанола. В интервале pH = 2—6 наблюдается симметричное изменение общей скорости полимеризации и отношения констант  $k_p / k_{tr}$  (рисунок). Учитывая, что в указанном интервале pH при полимеризации МАК скорость инициирования постоянна, можно объяснить падение общей скорости полимеризации с ростом pH только уменьшением константы скорости элементарной реакции роста цепи. Для объяснения возрастания скорости полиме-

ризации метакрилат- и акрилат-анионов в щелочной области с ростом pH или при добавлении низкомолекулярного электролита ранее на основании косвенных данных было высказано предположение о кинетической роли ионных пар на концах ионизованных макрорадикалов



образование которых при высокой ионной силе раствора увеличивает скорость элементарной реакции роста цепи [2, 4]. Это предположение под-

## Элементарные константы роста и обрыва при радикальной полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в водных растворах

( $\lambda = 365 \text{ мкм}$ ,  $23^\circ$ , pH установлен добавлением NaOH,  $[\text{ДАК}] = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ )

Концентрация мономера, моль/л	Условия полимеризации	$v_{ст} \cdot 10^3$ , моль/л·сек	$k_p$ , л/моль·сек	$k_o \cdot 10^{-3}$ , л/моль·сек
[МАК] = 0,92	pH = 8,0	0,42	670	2,1
	pH = 13,6	1,2	1950	2,25
[АК] = 1,2	pH = 7,9	0,51	650	2,6
	pH = 7,9 1,5 н. раствор NaCl	2,5	3150	2,6
	pH = 11	5,0	6600	2,7

тврждается прямым измерением элементарных констант при полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в водных растворах методом «вращающегося сектора» [5] (таблица).

*Т. М. Карапутадзе, А. И. Кирилова,  
Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов*

Поступило в редакцию  
17 XII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Blaueer, Trans. Faraday Soc., **56**, 606, 1960.
  2. В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B11**, 583, 1969.
  3. Т. М. Карапутадзе, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B13**, 3, 1971.
  4. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., **A13**, 1324, 1971.
  5. С. Н. Burnett, H. W. Melville, Technique of Organic Chemistry, v. 8, part II, London — New York, 1963.