

этого движения. При низких температурах реакция протекает, по-видимому, за счет энергии излучения, поглощаемой кристаллом (ср. [1–3]); эта энергия обеспечивает быстрый рост цепи при низких температурах.

O. B. Mikova, G. N. Gerasimov, A. D. Abkin

Поступило в редакцию  
2 IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, Конференция «20 лет производства и применения изотопов и источников ядерного излучения в народном хозяйстве СССР», Минск, 1968.
2. Е. И. Финкельштейн, Высокомолек. соед., Б11, 399, 1969.
3. С. Н. Bamford, A. Bibby, G. C. Eastmond, Polymer, 9, 653, 1968.

УДК 541(64+49)

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

При радикальной полимеризации большинства винильных мономеров порядок реакции по мономеру (обозначим его  $\beta$ ) обычно близок к единице. Случаи отклонения  $\beta$  от единицы, например для метилметакрилата (ММА), у которого  $\beta = 1,2$  [1], или лаурилакрилата ( $\beta = 1,6$ ) [2], объясняют либо существованием «горячих радикалов» [3], либо возможным участием молекул мономера в акте инициирования. В последнем случае скорость полимеризации выражается уравнением

$$v = \frac{k_p}{k_0^{0.5}} v_i^{0.5} [M]^\beta \quad (1)$$

Нами обнаружено необычно высокое значение  $\beta$  и среднего времени жизни макрорадикалов для цетилметакрилата (ЦМА). Изучение кинетики радикальной полимеризации ЦМА проводили при  $30^\circ$  в блоке и в растворе (инициатор — дициклогексилпероксидикарбонат). В трех изученных растворителях — бензоле, гептане и гептаноле при концентрациях мономера  $\geq 50\%$   $\beta = 1,9 \pm 0,1$ . Расчет проводили методом нелинейного регрессионного анализа на ЭВМ «Seiko S-301». Полученное значение  $\beta$  слишком велико для объяснения его участием мономера в реакции инициирования. Методом вращающегося сектора (инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты) и с учетом уравнения (1) получено отношение  $k_p/k_0 = (730 \pm 140) \cdot 10^{-6}$ , причем среднее время жизни макрорадикалов составило  $78 \pm 15$  сек. Из вискозиметрических данных по степеням полимеризации и с использованием формулы из работы [4] для этой системы найдено значение  $k_p/k_0^{0.5} = 0,30 \pm 0,02$ . Для MMA и ЦМА  $k_p = 251^*$  и  $120 \pm 30$  л/моль·сек,  $k_0 = 21^*$  и  $0,16 \pm 0,04$  л/моль·сек,  $\eta^{30^\circ} = 0,52$  и 7,5 спуз соответственно.

Как видно,  $k_p$  цепи для ЦМА сравнима с соответствующей константой для MMA, а  $k_0$  — значительно ниже. Повышенная вязкость ЦМА по сравнению с MMA не может объяснить падение  $k_0$  на два порядка. Поскольку

\* Из работы [5].

известно, что полимеры типа полицетилметакрилата склонны к самоорганизации за счет взаимодействия боковых алифатических цепей даже в разбавленных растворах [6], то, по-видимому, указанные кинетические особенности реакции связаны со структурированием в полимеризующейся системе макрорадикал — мономерный ЦМА.

А. Г. Пономаренко, Н. А. Платэ,  
Л. С. Рыжих, В. П. Шибаев

Поступило в редакцию  
23 IV 1973

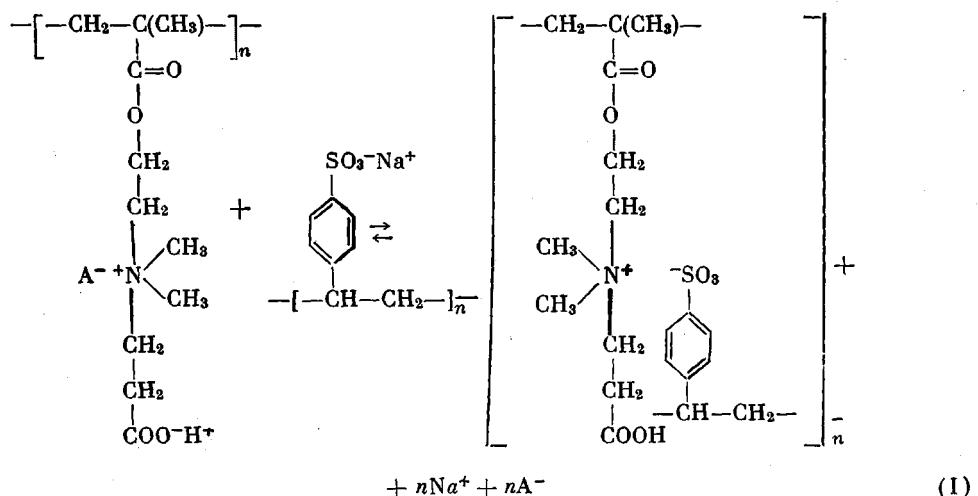
#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromolek. Chem., **42**, 251, 1960.
2. G. E. Scott, E. Senogles, Makromolek. Chem., **A4**, 1105, 1970.
3. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», 1966.
4. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитраи, Высокомолек. соед., **A11**, 349, 1969.
5. G. V. Schulz, G. Henrici-Olive, S. Olive, Z. phys. Chem., **27**, 1, 1961.
6. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., **A13**, 310, 1971.

УДК 541(64+49)

### КОМПЛЕКСЫ ПОЛИМЕРНЫХ БЕТАИНОВ С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Нами получены новые, не описанные ранее, комплексы на основе полимерных бетаинов и полиэлектролитов, обладающие целым рядом интересных и необычных свойств. Обнаружено, что при смешении 0,005 н. растворов поли- $\beta$ -(N,N-диметил-N( $\beta$ -метакрилоксиэтил)пропиобетаина (ПБ) ( $M = 600\ 000$ ) [1, 2] и полистиролсульфоната натрия (ПССН) ( $M = 200\ 000$ ) в кислых средах при  $\text{pH} < 5$  образуется нерастворимый в воде комплекс (I), которому можно приписать следующее строение:



Комплекс разрушается при повышении pH-раствора вследствие ионизации карбоксильных групп ПБ (рис. 1, кривая 1). Аналогичные комплексы образует ПБ с полиакриловой кислотой (ПАК) ( $M = 100\ 000$ ) (рис. 1, кривая 2). В отличие от комплексов ПССН с ПБ этот комплекс устойчив