

дующий спад скорости полимеризации может быть связан просто с расходом мономера в ходе реакции.

Принимая во внимание результаты настоящей работы, мы приходим к заключению, что при изучении кинетики полимеризации твердых мономеров необходимо уделять особое внимание обеспечению изотермичности условий, так как недостаточный теплоотвод может привести к саморазогреву и, как следствие этого, увеличению скорости полимеризации (автокатализ). При обеспечении изотермических условий (хороший теплоотвод) автоускорение процесса связано с увеличением скорости инициирования за счет накопления активных центров, так как в твердой фазе реакции обрыва затруднены.

Институт химической физики  
АН СССР  
Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
4 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, «Химия», 1967, стр. 186.
2. И. И. Мигунова, В. С. Иванов, Высокомолек. соед., A10, 633, 1968.
3. V. S. Ivanov, L. A. Petrukhno, L. F. Musienko, Europ. Polymer J., 6, 1539, 1970.
4. V. S. Ivanov, V. K. Smirnova, I. I. Migunova, V. A. Goldin, Proceed. Third Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, Akademiai Kiado, 1972, p. 629.
5. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
6. B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, R. Colombo, J. Polymer Sci., 44, 117, 1960.
7. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 5, 461, 1971.
8. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 190, 1387, 1970.
9. И. И. Мигунова, А. М. Каплан, А. И. Михайлов, В. С. Иванов, И. М. Баркалов, Высокомолек. соед., A15, 977, 1973.
10. Д. А. Гордон, И. И. Мигунова, А. И. Михайлов, Докл. АН СССР, 213, 368, 1973.
11. R. M. Joshi, Makromolek. Chem., 62, 140, 1963.
12. D. P. Kiryukhin, I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, Europ. Polymer J., 10, 309, 1974.

УДК 541.64:547.39

#### ВЛИЯНИЕ рН СРЕДЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТАКРИЛАМИДА

Т. Г. Басова, Е. Н. Зильберман, Г. Н. Шварева,  
В. Н. Черных

Сополимеризацией метакриловой кислоты (МАК) —  $M_1$  и метакриламида (АМК) —  $M_2$  получают технически важный сополимер метас, применяемый как защитный реагент в буровой технике [1]. Константы сополимеризации данной пары, по литературным данным [2], составляют при  $70^\circ$  соответственно  $2,5$  ( $r_1$ ) и  $0,3$  ( $r_2$ ). Вместе с тем известно [3], что нейтрализация кислотного компонента и изменение характера среды позволяют существенно изменять значения  $r_1$  и  $r_2$  и тем самым регулировать состав сополимера. Данные о влиянии рН реакционной среды при сополимеризации АМК и МАК в литературе отсутствуют.

В настоящей работе было исследовано влияние рН полимеризационной среды на относительную реакционную способность МАК и АМК.

Использовали МАК с содержанием основного вещества 99,8%, АМК т. пл.  $111^\circ$ . МАК нейтрализовали NaOH (ч.д.а.). рН растворов измеряли потенциометром ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

Сополимеризацию водных растворов мономеров проводили в присутствии персульфата калия (0,1 вес. % мономеров) ампульным методом при  $75 \pm 0,5^\circ$  до конверсии 5–

10%. При данной температуре исходный раствор был гомогенным независимо от соотношения мономеров. Сополимеры очищали переосаждением. При содержании в мономерной смеси более 60% МАК осаждение из водного раствора проводили серным эфиром, остальные образцы растворяли в 10%-ном NaOH и осаждали 10%-ной HCl. Осажденные сополимеры сушили в вакууме при комнатной температуре. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию азота, определяемому методом Кельвада. Эффективные константы сополимеризации мономеров определяли методом Файнемана – Росса. Кинетические кривые снимали дилатометрическим методом.

На рис. 1 представлена зависимость между мольной долей АМК в сополимере  $m_2$  и в смеси мономеров  $M_2$  при сополимеризации в 40%-ном водном растворе и pH среды 9,5; 5,5; 5,0 и 2,65, что соответствовало степеням нейтрализации метакриловой кислоты  $\alpha=1,0; 0,5; 0,3$  и 0.

Значения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  для различных значений pH

Степень нейтрализации	pH среды	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	Параметр Харвуда, %
0	2,65	$2,6 \pm 0,10$	$0,28 \pm 0,03$	0,73	41,0
0,3	5,0	$1,46 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,01$	0,62	52,5
0,5	5,5	$1,47 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,02$	0,61	54,5
1,0	9,5	$0,40 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,04$	0,26	65,7
1,0 *	10,0	$0,21 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,07$	0,17	66,4

\* Концентрация мономеров 7%.

Экспериментальные данные (таблица) показывают очевидное влияние pH среды на сополимеризацию. С увеличением pH в исследуемом интервале pH 2,65–9,5 относительная активность кислоты ( $r_1$ ) уменьшается с  $2,6 \pm 0,1$  до  $0,40 \pm 0,01$ , а АМК ( $r_2$ ) увеличивается с  $0,28 \pm 0,03$  до  $0,64 \pm 0,04$ . Полученная зависимость значений  $r_1$  и  $r_2$  от pH среды объясняется, по-видимому, тем, что с повышением pH уменьшается доля протонированных молекул АМК и радикалов, на концах которых находятся звенья АМК, и увеличивается степень диссоциации МАК и соответствующего макрорадикала. Понижение  $r_1$  с увеличением pH, очевидно, связано с уменьшением константы скорости взаимодействия радикала МАК с кислотой  $k_{11}$  из-за электростатического отталкивания отрицательно заряженных макрорадикала и метакрилат-аниона. Константа скорости взаимодействия МАК-радикала с АМК  $k_{22}$ , а следовательно, и  $r_2=k_{22}/k_{21}$  с повышением pH растут из-за уменьшения доли протонированной формы амида и ослабления отталкивания положительно заряженных мономера и радикала.

Поскольку при разбавлении водного раствора мономеров степень диссоциации метакрилата натрия увеличивается, можно было ожидать, что это отразится на значениях эффективных констант сополимеризации. Действительно, как видно из таблицы и рис. 1 (кривые 4, 5), при 40- и 7%-ной концентрации мономеров значения  $r_1$  равны 0,40 и 0,21 соответственно, а значения  $r_2=0,64$  и 0,80. Из таблицы видно, что произведение  $r_1 r_2$  с увеличением pH уменьшается, а степень чередования в сополимере увеличивается. Параметр Харвуда [5], рассчитанный для мономерной смеси состава 1:1, увеличивается от 41,0 до 65,7% при увеличении pH от 2,65 до 9,5, что также указывает на увеличение регулярности чередования звеньев в сополимере с ростом pH среды при сополимеризации МАК и АМК.

На рис. 2 приведены начальные участки кинетических кривых, полученных при сополимеризации АМК и МАК (мольное соотношение 1:1) в 40%-ном водном растворе в интервале pH 2,65–12,5. В области pH 2,65–10 скорость сополимеризации уменьшается из-за электростатического отталкивания карбоксильных ионов. Качественно аналогичная зависи-

мость наблюдается при гомополимеризации МАК в разбавленных водных растворах [5]. В сильнощелочной области ( $\text{pH} > 10$ ) увеличение скорости сополимеризации объясняется, по-видимому, увеличением константы роста цепи по мере увеличения концентрации ионов натрия вблизи ионизованных радикалов полиметакриловой кислоты. Следует отметить, что в области  $\text{pH} 2,6-4$  уменьшение скорости связано не только с электростатическим отталкиванием, но и с уменьшением скорости гомолитического распада инициатора [6].

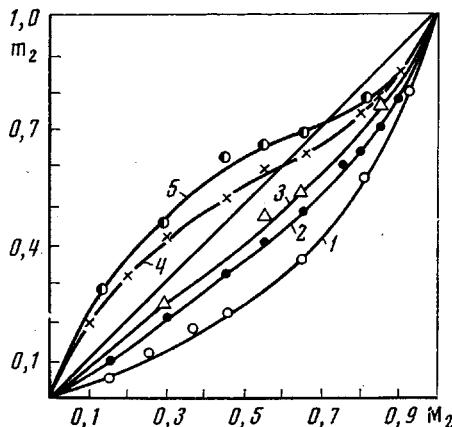


Рис. 1

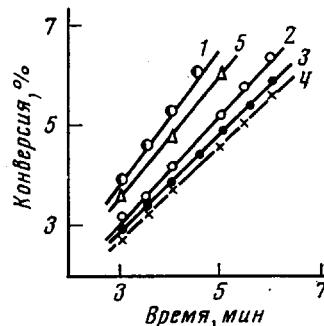


Рис. 2

Рис. 1. Кривые состава сополимеров АМК - МАК при различных степенях нейтрализации метилакриламида.  $M_2$  - содержание АМК в исходной смеси и  $m_2$  - в сополимере, мол. %

Степень нейтрализации  $a$ : 0 (1), 0,3 (2), 0,5 (3), 1,0 (4, 5). Концентрация мономеров: 40 (1-4), 7% (5)

Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации АМК и МАК при  $75^\circ$  и  $\text{pH } 2,65$   
(1), 5,0 (2), 5,5 (3), 9,5 (4), 12,5 (5)

Таким образом,  $\text{pH}$  среды существенно влияет как на относительные реакционные способности АМК и МАК (и тем самым на состав сополимера), так и на кинетику их сополимеризации.

Поступила в редакцию  
18 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

- Д. Е. Злотник, Ю. А. Макаров, Г. Н. Шварева, И. С. Измайлова, Т. Г. Басова, Труды ВНИИБТ, вып. 27, «Недра», 1971, стр. 152.
- Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 525.
- W. R. Cabaness, T. Yen-Chin Lin, C. Parkanyi, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2155, 1971.
- H. J. Harwood, W. H. Ritchey, J. Polymer Sci., B2, 601, 1964.
- Д. А. Топчиев, Г. Н. Попов, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., B11, 583, 1969; Т. М. Карапутадзе, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 2142, 1972; В. А. Кабанов, А. И. Курилова, Высокомолек. соед., B15, 712, 1973.
- J. L. Gardon, J. Polymer Sci., 6, A-1, 623, 1968.