

поры как крупные, так и мелкие. Диффузия, естественно, протекает по крупным порам. Кроме того, при небольшой энергии единичного контакта между цепями полимера диффундирующую молекулу раздвигает цепи студнеобразователя. Именно этим объясняется то обстоятельство, что диффузия имеет место, когда среднее расстояние между цепями полимера значительно ниже размера диффундирующей молекулы.

Для подтверждения этих положений нами были поставлены опыты по диффузии метиленового фиолетового в студнях спицких полимеров, полученных по методике [17]. Результаты экспериментов приведены в табл. 3, из данных которой видно, что  $(D_c/D_b)$  экспериментальное и теоретическое близко только при минимальной концентрации метилен-бис-акриламида, служащего связкой (мостиками) цепям акриламида. С увеличением числа мостиков отклонение все более увеличивается, а диффузия резко замедляется, хотя  $(D_c/D_b)_{\text{теор}}$  практически не изменяется. Это подтверждает предположение о механизме диффузии в студнях. Упрочнение контактов между цепями полимеров при постоянном факторе  $[1 - (v_{ab}/v_a)^{1/3}]$  указывает на влияние динамичности контактов на диффузию веществ в студнях неспицких полимеров.

Ленинградский  
химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
7 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
2. С. А. Гликман, Сб. Процессы гелеобразования, Саратовск. гос. ун-т, 1963.
3. А. Побольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
4. В. М. Аверьянова, Процессы структурообразования в растворах и гелях полимеров, Саратовск. гос. ун-т, 1971.
5. А. А. Гагер, Физико-химия полимеров, изд. 2-е, «Химия», 1968.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, МГУ, 1960.
7. В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, В. П. Мерзлов, Высокомолек. соед., 5, 1929, 1963.
8. А. Е. Боброва, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 34, 6, 1972.
9. В. Б. Толстогузов, Д. Б. Изюмов, Высокомолек. соед., A12, 1872, 1970.
10. Eldridge, John E., Ferry, John, J. Phys. Chem., 58, 992, 1954.
11. L. Friedman, E. O. Kraemer, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1295, 1930.
12. L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1305, 1930.
13. L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1311, 1930.
14. Мухамед Салама Мухамед, Диссертация, 1975.
15. A. G. Langdon, H. C. Thomas, J. Phys. Chem., 75, 1821, 1971.
16. J. R. Nixon, P. P. Georgakopoulos, J. E. Garless, J. Pharm. Pharmacol., 19, 246, 1967.
17. Мухамед Салама Мухамед, А. А. Абрамзон, И. Я. Гуревич, Коллоидн. ж., 37, 793, 1975.

УДК 541.64:547.39

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов,  
П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин

Ранее нами была подробно изучена гомогенная полимеризация акриловой (АК) и  $\alpha$ -фторакриловой (ФАК) кислот в растворах в воде, формамиде и ДМСО [1]. Наибольшая скорость реакции наблюдается в водных растворах и уменьшается в ряду растворителей: вода, формамид, ДМСО. Этот эффект обусловлен влиянием растворителей в основном на скорость реакции роста цепей вследствие изменения энергии активации этой реакции. При полимеризации АК наблюдается резкая зависимость общей скорости полимеризации и величины  $k_p$  от природы растворителя; в случае ФАК

это влияние выражено в значительно меньшей степени. Наиболее вероятной причиной, обусловливающей влияние растворителя, является взаимодействие между полимерными радикалами (обладающими электроноакцепторными свойствами) и электронодонорными молекулами растворителя, приводящее к уменьшению реакционной способности радикалов [2]. Наибольшими электронодонорными свойствами среди изученных растворителей обладает ДМСО. Поэтому взаимодействие между этим растворителем и радикалом выражено в наибольшей степени, что и приводит к наименьшему значению  $k_p$  при полимеризации АК и ФАК в ДМСО. Наличие атома фтора в  $\alpha$ -положении в молекуле ФАК, по-видимому, существенно уменьшает вероятность образования комплекса между такими радикалами и растворителем, что и обуславливает меньшую зависимость общей скорости полимеризации ФАК и значения  $k_p$  от природы растворителя по сравнению с эффектами, наблюдавшимися при полимеризации АК.

В данной статье приводятся результаты исследования полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в растворах в воде и в ДМСО при различных температурах. Полимеризацию МАК в различных растворителях изучали ранее [3–7], однако значения констант скоростей реакций роста и обрыва цепей, а также энергии активации этих реакций при полимеризации неионизованной МАК в воде и в ДМСО не опубликованы.

МАК перегоняли в вакууме, сушили вымораживанием и дважды возгоняли в вакууме при температуре  $\sim 40^\circ$  (температура охлаждаемой поверхности  $-196^\circ$ ). Полимеризацию проводили под действием УФ-излучения в присутствии фотосенсибилизатора – ДАК, дважды перекристаллизованного из абсолютного этанола; при высоких температурах реакцию инициировали ДАК. Методики очистки других реагентов, а также полимеризации при непрерывном и перемежающемся освещении приведены в работе [8]. Выход полимера определяли по весу (полимер выделяли метилэтилкетоном в присутствии небольших количеств HCl и сушили в вакууме), а также при полимеризации в воде по количеству непрореагировавшего мономера бромид-броматным титрованием. Результаты, полученные по обоим методам, удовлетворительно согласуются.

Гомогенная полимеризация МАК в растворах в воде и в ДМСО исследована в интервале температур  $5$ – $60^\circ$ . Реакция протекает с постоянной скоростью от начала облучения, пропорциональной концентрации мономера и квадратному корню из интенсивности УФ-света. В одинаковых условиях общая скорость полимеризации МАК в водном растворе существенно выше, чем в растворе в ДМСО.

Таблица 1

Значения  $k_p/k_0^{1/2}$  при полимеризации МАК в воде и в ДМСО

T, °C	[M], моль/л	[X] * $10^6$ , моль/л	$w_0 \cdot 10^5$ , моль/л·сек	$\tau_{\text{инд}}$ , мин.	$w_{\text{ин}} \cdot 10^{10}$ , моль/л·сек	$k_p/k_0^{1/2}$
ДМСО						
20	0,47	565	0,84	75	1260	0,054
40	0,56	345	1,50	59	950	0,087
40	0,84	733	2,94	107	1110	0,103
60	0,71	358	3,90	82	725	0,205
Вода						
6,5	0,32	0,6	0,84	10	10,0	0,84
6,5	0,35	0,6	0,96	10	10,4	0,85
14,5	0,56	0,7	1,15	35	3,6	1,08
14,5	0,30	1,1	0,75	35	5,2	1,09
50,0	0,67	2,0	3,94	51	6,5	2,30
61,5	0,60	2,8	11,3	12	38,3	3,03

\* Концентрация ингибитора.

Таблица 2

Значение  $k_p/k_o$  при полимеризации МАК в воде и ДМСО

$T, ^\circ\text{C}$	[M], моль/л	$w_0 \cdot 10^5$ , моль/л·сек	$w_{\text{пр}}/w_0$	$\tau'$ , сек.	$\tau'/\tau$	$\tau$ , сек.	$k_p/k_o \cdot 10^4$
ДМСО							
20	0,40	0,41	0,668	3,75	2,20	1,70	0,17
20	0,79	1,64	0,633	3,75	4,33	0,85	0,17
20	0,54	3,40	0,580	3,75	12,63	0,30	0,48
40	0,38	0,78	0,660	3,75	2,60	1,45	0,30
40	0,74	4,47	0,610	3,75	6,60	0,57	0,34
Вода							
6,5	0,28	1,74	0,680	7,50	1,67	4,50	2,83
6,5	0,59	2,10	0,691	7,50	1,18	6,40	2,30
14,5	0,32	2,57	0,695	3,75	1,00	3,75	3,01
14,5	0,37	2,78	0,678	7,50	1,75	4,30	3,23
14,5	0,15	1,98	0,680	3,75	1,66	2,26	3,06
22	0,46	7,17	0,684	3,75	1,50	2,50	3,86

Таблица 3

Параметры, характеризующие реакции роста и обрыва цепей при полимеризации МАК и АК в воде и в ДМСО \*

$T, ^\circ\text{C}$	$k_p$ , л/моль·сек	$E_p$ , ккал/моль	$A_p \cdot 10^{-7}$ , л/моль·сек	$k_0 \cdot 10^{-7}$ , л/моль·сек	$E_0$ , ккал/моль	$A_0 \cdot 10^{-7}$ , л/моль·сек
Метакриловая кислота в ДМСО						
20	150±10			0,9±0,02		
40	310±45	7,3±0,2	4,1±0,2	0,9±0,03	1,0±0,1	4,8±0,2
60	680±50			1,1±0,10		
Метакриловая кислота в воде						
20	4100±120			1,1±0,05		
40	6500±180	4,3±0,1	0,67±0,02	1,2±0,03	0,2±0,07	1,6±0,1
60	10 200±300			1,2±0,02		
Акриловая кислота в ДМСО						
20	500	8,0	47	2,00	0	2,0
Акриловая кислота в воде [1]						
20	27 200	3,1	0,60	18	0	18

\*  $k_p$  и  $k_0$  рассчитаны по уравнению Аррениуса и по данным табл. 1 и 2.

Абсолютные значения констант скоростей реакций роста и обрыва полимерных цепей рассчитывали из соотношений  $k_p/k_o^{1/2}$  и  $k_p/k_o$ . Первое отношение вычисляли из общей скорости реакции и скорости иницирования, которую рассчитывали из продолжительности индукционного периода полимеризации в присутствии определенных количеств эффективного ингибитора (свободный радикал — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксониперидин-N-оксил). Значение  $k_p/k_o$  определяли методом перемежающегося освещения. Результаты приведены в табл. 1—3. Данные по скоростям полимеризации, приведенные в табл. 1 и 2, получены при различных, нефиксированных интенсивностях УФ-света, и поэтому несравнимы между собой.

Из табл. 3 (где для сравнения приведены аналогичные параметры для АК, взятые из работы [1]) видно, что изменение общей скорости полимеризации МАК при переходе от водных растворов к растворам в ДМСО

обусловлено главным образом уменьшением константы скорости реакции роста цепей вследствие увеличения энергии активации данной реакции.

Так же, как и в случае акриловой кислоты и ФАК, влияние растворителя на полимеризацию метилакрилата связано, очевидно, с различной степенью взаимодействия электроноакцепторного полимерного радикала с растворителями, обладающими электронодонорной способностью. Наличие слабой электронодонорной метильной группы в  $\alpha$ -положении в молекуле МАК несколько уменьшает электроноакцепторные свойства полимерного радикала по сравнению с полимерным радикалом АК. Метильная группа МАК создает также стерические затруднения взаимодействию между радикалом и растворителем. Это приводит к тому, что количественный эффект влияния растворителя на значение  $k_p$  при полимеризации МАК заметно меньше, чем в случае акриловой кислоты. Действительно, переход от полимеризации этих мономеров в ДМСО к полимеризации в водном растворе сопровождается увеличением  $k_p$  при температуре 20° в 25 и 50 раз для МАК и АК соответственно.

Пространственные затруднения, возникающие из-за наличия метильной группы при двойной связи, также приводят, как и в случае других винильных мономеров, к уменьшению значения  $k_p$  при полимеризации МАК по сравнению с акриловой кислотой.

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

Поступила в редакцию  
16 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Гальперина, Т. А. Гугунава, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A17, 1455, 1975.
2. R. D. Burkhardt, J. Phys. Chem., 73, 2703, 1969.
3. G. Blauer, J. Polymer Sci., 11, 189, 1953.
4. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Т. М. Карапутадзе, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Хельсинки, 1972 г., т. 2, стр. 509.
5. F. Shryver, G. Smets, J. Van Thielens, J. Polymer Sci., B6, 547, 1968.
6. А. В. Ангелова, Ю. Л. Спирин, Р. Е. Ковалчук, Высокомолек. соед., A12, 2703, 1970.
7. A. Chapiro, Europ. Polymer J., 9, 417, 1973.
8. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Н. А. Розанова, Высокомолек. соед., B10, 754, 1968.

УДК 537.26:541.64

#### О РОЛИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДЫ В КОМПЕНСАЦИОННОМ ЭФФЕКТЕ

Л. К. Шатаева, Н. В. Иванова, Г. В. Самсонов

Существование взаимной компенсации при изменении термодинамических функций в процессе ионного обмена [1, 2] может быть интерпретировано на модели переноса органического иона из водного раствора в фазу полимера с другими диэлектрическими свойствами. Для примера возьмем обмен органического катиона с радиусом  $r_{\text{опр}}$  на натрий с радиусом  $r_n$ , предполагая, что размеры анионных групп  $r_a$  в воде и в ионите приблизительно одинаковы. Энталпия такого обмена будет равна изменению электростатической энергии

$$\Delta H = -N_A e^2 \left[ \frac{1}{\epsilon_{\text{п}}} \left( \frac{1}{r_{\text{опр}} + r_a} - \frac{1}{r_n + r_a} \right) \frac{1}{\epsilon_{\text{в}}} \left( \frac{1}{r_{\text{опр}} + r_a} - \frac{1}{r_n + r_a} \right) \right], \quad (1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $e$  — единица электрического заряда;  $\epsilon_{\text{п}}, \epsilon_{\text{в}}$  — диэлектрические проницаемости полимера и воды. Предполагая, что органи-