

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-

ческий ион всегда больше иона натрия, обозначим

$$r_{\text{опт}} = nr_a \quad (2)$$

и перепишем уравнение (1) при условии  $r_a \approx r_a$

$$\Delta H = \frac{N_A e^2}{(r_n + r_a)} \frac{n-1}{n+1} \left( \frac{1}{\epsilon_n} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) \quad (3)$$

Предполагая, что присутствие органического иона не влияет на диэлектрическую проницаемость ионита и что температурная зависимость диэлектрической проницаемости ионита описывается уравнением Абегга [3]

$$\epsilon_n = \epsilon_n^0 e^{-L_n T}, \quad (4)$$

мы можем определить энтропию переноса органического иона из воды в ионит

$$\Delta S = \frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} = \frac{N_A e^2 (n-1)}{(r_n + r_a)(n+1)} \left( \frac{L_n}{\epsilon_n} - \frac{L_b}{\epsilon_b} \right), \quad (5)$$

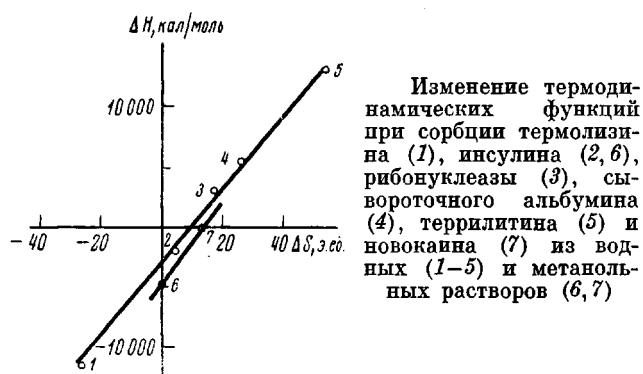
где  $L_n$  и  $L_b$  — температурные коэффициенты уравнения Абегга для полимера и воды.

Отношение вариаций энталпии и энтропии переноса ионов из водного раствора в ионит называют обычно температурой компенсации.

$$T_c = \frac{\delta (\Delta H)}{\delta (\Delta S)} = \frac{\epsilon_b - \epsilon_n}{\epsilon_b L_n - \epsilon_n L_b} \quad (6)$$

Очевидно, что эта величина определяется только разницей диэлектрических характеристик фазы раствора и фазы полимера.

В случае, если выполнено исследование по изучению термодинамических функций ионного обмена нескольких ионов из двух растворителей, так что для одного и того же ионита мы имеем две компенсационные температуры, уравнение (6) может быть решено относительно  $\epsilon_n$  и  $L_n$ . На



рисунке представлено соотношение термодинамических функций при сорбции органических ионов на карбоксильном катионите КМТ из воды и метанола. Из расчета, проведенного по уравнению (6), следует, что для данного образца катионита КМТ диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_n$  равна 3,4, а коэффициент в уравнении Абегга  $L_n = 3,27 \cdot 10^{-3}$ .

Предложенная модель позволяет по-новому подойти к проблеме взаимосвязи энталпии и энтропии межмолекулярных взаимодействий органических ионов, в частности при рассмотрении так называемых гидрофобных взаимодействий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Lumry, S. Rayender, *Biopolymers*, 9, 1125, 1970.
2. Л. В. Дмитриенко, А. Д. Морозова, Г. В. Самсонов, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1563.
3. Э. А. Мельвин-Хьюз, Физическая химия, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 773.

УДК 541.64:539.199

### НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ ПОЛИ- $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

**В. П. Мардыкин, К. Б. Мартинович, А. М. Антипова,  
Т. Н. Андреева**

Исследование параметров, связанных с размерами клубка изолированной макромолекулы, является одним из методов, позволяющих оценить термодинамическую гибкость цепей, обусловленную их структурой. Для определения невозмущенных размеров макромолекул измерения производят в  $\theta$ -условиях. В связи с тем, что практически не всегда возможно подобрать последние, привлекаются различные теории, учитывающие влияние дальнего взаимодействия на размеры макромолекулярных клубков и позволяющие определить параметры полимерных цепей из зависимости характеристическая вязкость — молекулярная масса в неидеальных растворителях [1, 2].

Известно, что в хороших растворителях соотношение  $[\eta] = f(M)$  не отличается для изотактического и атактического полимеров. В то же время невозмущенные размеры макромолекул одной и той же молекулярной массы, но различной микротактичности должны заметно различаться [3]. В зависимости от природы полимера и используемого растворителя указанная разница может существенно изменяться и при достаточно большой величине служить прямым методом оценки степени микротактичности [4].

В данной работе определены невозмущенные размеры макромолекул поли- $\alpha$ -метилстирола различной структуры, синтезированного в присутствии металлоорганического катализатора.

Методика получения образцов, фракционирования и определения молекулярных масс описана в [5].

Невозмущенные размеры рассчитывали по формуле:  $A = (h_0^2/M)^{1/2} = (K_\theta/\Phi)^{1/2}$  для трех образцов: сырого (с), изотактического (и) и атактического (а). Величину  $K_\theta$  определяли с помощью трех полузависимых уравнений Штокмайера — Фиксмана, Инагаки — Курата — Судзуки, Богданецкого в неидеальных растворителях [6] и из хорошо известной зависимости  $[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2}$  в  $\theta$ -условиях. Измерения проводили в толуоле при 25° (неидеальный растворитель) и в циклогексане при 45° для изотактического и при 32° для атактического полимеров ( $\theta$ -условия).

Прямолинейная зависимость наблюдается в области  $M=20\,000-400\,000$ , для других  $M$  имеет место отклонение от прямолинейности при использовании всех трех типов экстраполяции. Для расчета параметра  $A$  в толуоле мы использовали значения  $K_\theta$ , определенные по уравнению Инагаки — Судзуки — Курата, поскольку величина коэффициента набухания лежит в пределах применимости этого уравнения, и на экстраполяционной прямой получается наименьший разброс экспериментальных точек (рисунок). Значение константы Флори принималось равным  $2,65 \cdot 10^{21}$  (толуол) и  $2,84 \cdot 10^{21}$  (циклогексан). Из полученных результатов (табл. 1, 2) следует, что значения  $A$  для одной и той же структуры, определенные в «хорошем» растворителе и  $\theta$ -условиях, близки и находятся в пределах ошибки измерений (2%).