Как видно, константа сополимеризации $r_2^{эф}$ уменьшается с увеличением полярности среды. Как и при сополимеризации с МВП, это можно объяснить уменьшением константы k_{22} вследствие электростатического отталкивания пиридиниевых ядер мономера и радикала ДПС в переходном состоянии. Однако эффект в данном случае значительно меньше, так как падение отношения $r_2 = k_{22}/k_{21}$ в результате уменьшения k_{22} компенсируется уменьшением константы k_{21}, характеризующей взаимодействие одноименно поляризованных радикала ДПС и мономера МА. Возрастание $r_1^{эф}$ при переходе к более полярным средам объясняется, по-видимому, уменьшением константы скорости взаимодействия одноименно поляризованных радикала МА и мономера ДПС при увеличении степени диссоциации ионогенной группы последнего.

Таким образом, полученные в данной работе кинетические результаты указывают на то, что природа (диэлектрическая постоянная) растворителя и ионная сила раствора существенно влияют на кинетические параметры радикальной гомо- и сополимеризации ДПС. Из комплекса проведенных исследований можно сделать вывод о том, что эти эффекты обусловлены изменением состояния (степени диссоциации) ионогенных групп в мономере и на конце растущего макрорадикала ДПС.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 26 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. П. Зубов, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *A13*, 1305, 1971.
2. *В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *A13*, 1324, 1971.
3. *W. P. Shyluk*, J. Polymer Sci., *A2*, 2191, 1964.
4. *М. М. Эмануэль, Л. Р. Кнорре*, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.
5. *Дж. Калверт, Дж. Питтис*, Фотохимия, «Мир», 1968.
6. *G. M. Burnett, H. W. Melwille*, Technique Organ. Chem., v. 8; Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, 1969, p. 11.
7. *G. M. Burnett, W. W. Wright*, Proc. Roy. Soc., *A221*, 37, 41, 1954.
8. *Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин*, Докл. АН СССР, *177*, 112, 1967.
9. *В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин*, Докл. АН СССР, *190*, 1128, 1970.
10. *U. Strauss*, Encyclopedia of Polymer Sci. and Technology, *10*, 765, 1969.

УДК 541.64 : 547.361 : 546.76

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ХРОМА

Л. И. Ганзюк, Л. С. Степанова, Л. С. Чернышева

Известно, что мономеры аллилового ряда по свободно-радикальному механизму полимеризуются с трудом. Смолообразные продукты удается получить лишь при непрерывном пропускании кислорода воздуха через аллиловый спирт (АС) или при введении в него веществ, легко разлагающихся с выделением кислорода (например, перекись водорода в количестве более 10% веса мономера) [1]. Введением солей непереходных металлов, таких как $ZnCl_2$, образующих координационные комплексы с функциональными группами мономера или радикала, увеличивают скорость полимеризации аллиловых мономеров [2—5].

В отличие от работ [2—5] нами изучена полимеризация АС в присутствии солей хрома: $CrCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Cr(CH_3COO)_3$ и инициатора персульфата аммония.

АС (ч. д. а.) очищали фракционной перегонкой. Использовали фракцию с температурой кипения 95—96°. Персульфат аммония — марки ч. и соли хрома — марки ч. д. а. Полимеризационные смеси готовили добавлением навески соли к раствору мономера и инициатора. Концентрация мономера составляла 1 *моль/л*, инициатора — 1,5% веса мономера. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически при температурах 65,70,75 и 80°.

Скорость полимеризации определяли из наклона начальных участков прямых (степень превращения до 20%) кинетических кривых, а также расчетным путем по методике [6]. Скорости полимеризации приведены в табл. 1, из которой видно, что присутствие солей хрома в реакционной смеси влияет на скорость и глубину полимеризации. Для всех солей наблюдается уменьшение скорости при изменении концентрации добавки от 0,005 до 0,010 *моль/л*. Однако при дальнейшем увеличении концентрации добавки до 1 *моль/л* наблюдается возрастание скорости полимеризации. Скорость полимеризации в присутствии солей хрома по сравнению с полимеризацией чистого АС возрастает в присутствии $CrCl_3$ в 14,8 раза, $Cr_2(SO_4)_3$ — в 6,4 раза, $Cr(NO_3)_3$ — в 3 раза, $Cr(CH_3COO)_3$ — в 2,78 раза. Скорости полимеризации АС в зависимости от природы аниона возрастают последовательно в ряду: ацетат ион > нитрат ион > сульфат ион > > хлорид ион. Увеличение скорости полимеризации АС в присутствии солей хрома, так же как и в работах [2—5], можно объяснить повышением реакционной способности комплексно-связанных радикалов роста цепи и увеличением за счет этого вероятности перехода деградационной цепи в эффективную. Найдено, что порядок реакции по инициатору для чистого АС равен 0,5, в присутствии 0,005 *моль/л* хлорида хрома — 0,4. Порядок реакции по мономеру для чистого АС оказался равным 1,2, а в присутствии 0,005 *моль/л* хлорида хрома — 0,8. Понижение порядков реакции по инициатору и мономеру, вероятно, связано с участием добавок в элементарных стадиях процесса и увеличением за счет этого вероятности перехода деградационной цепи в эффективную.

Зависимость скорости полимеризации АС от природы и концентрации солей хрома
([АС] — 1 *моль/л*, $[(NH_4)_2S_2O_8]$ — 1,5% веса мономера, pH 0,65, 75°)

Концентрация добавки, *моль/л*	Скорость полимеризации АС·10⁴ (*моль/л·сек*) в присутствии солей хрома *			
	хлорида	нитрата	сульфата	ацетата
0,005	3,74	3,64	6,65	3,74
0,010	3,16	2,50	3,90	2,68
0,100	5,66	3,48	7,90	2,68
1,000	30,40	6,40	13,30	5,80

* Для чистого АС — $2{,}08 \cdot 10^4$ *моль/л·сек*.

Хмельницкий технологический институт бытового обслуживания

Поступила в редакцию 10 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская*, Химия синтетических полимеров, «Химия», 1964, стр. 327.
2. *В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., *А9*, 299, 1967.
3. *В. П. Зубов, В. Ф. Корнильева, М. Н. Мастерова, Е. С. Гарина, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., *А13*, 1830, 1971.
4. *В. П. Зубов, М. А. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Куликова, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин*, J. Polymer Sci., *C 23*, 147, 1968.
5. *В. Ф. Корнильева, С. С. Георгиев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак*, Высокомолек. соед., *Б11*, 396, 1969.
6. *А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко*, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.