

УДК 541(64+127):547.538.141

## ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАДМИЕВОЙ СОЛИ *n*-СТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

*Куренков В.Ф., Вагапова А.К., Мягченков В.А.*

Изучена кинетика гомогенной радикальной полимеризации кадмииевой соли *n*-стиролсульфокислоты в воде и в 0,5 м. CdCl<sub>2</sub> при 70° в присутствии K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Показано, что с увеличением исходной концентрации мономера возрастают начальная скорость полимеризации и ММ полимера. Порядок реакции по мономеру возрастает с ростом концентрации мономера и при переходе от воды к водным растворам CdCl<sub>2</sub>, порядок по инициатору близок к 0,5. В области малых ионных сил  $\mu$  кажущаяся константа скорости полимеризации  $k_p$  увеличивается с ростом  $\mu$ , а при больших  $\mu$  величина  $k_p$  практически неизменна. Эффективная энергия активации общей скорости полимеризации в интервале 50–70° составляет 49,9 кДж/моль.

Полимеры и сополимеры на основе *n*-стиролсульфокислоты (ССК) и ее солей, относящиеся к разряду сильных полиэлектролитов, обладают рядом ценных прикладных свойств и применяются в различных областях техники [1, 2]. Для получения указанных полимеров и сополимеров с оптимальными свойствами необходимо, как минимум, знать, в каком направлении будут изменяться кинетические параметры процессов и основные свойства продуктов полимеризации и сополимеризации при изменении качества реакционной среды, природы противоиона, температуры и т. д. К настоящему времени предсказательная сила теории в вопросе оценки закономерностей полимеризации ионогенных мономеров все еще недостаточна, хотя в последние годы [3] достигнуты определенные успехи в области управляемого синтеза сильных полиэлектролитов. Один из факторов активного воздействия на процесс полимеризации сильных электролитов – ионная сила растворов  $\mu$ . Влияние  $\mu$  при полимеризации одновалентных солей ССК проанализировано в работах [4, 5]. Гораздо менее изучено влияние  $\mu$  при полимеризации двухвалентных солей ССК [6]. Поэтому в настоящем сообщении исследованы основные закономерности радикальной полимеризации кадмииевой соли ССК (CdCCSK) в воде и в водно-солевых растворах. Постановка этих исследований продиктована также отсутствием литературных данных по полимеризации CdCCSK и возможностью привлечения ранее полученной информации о связывании ионов кадмия поли-*n*-стиролсульфоанионами [7] для объяснения особенностей полимеризации CdCCSK.

В качестве исходного мономера для получения CdCCSK использовали калиевую соль ССК (КССК), которая после многократной перекристаллизации из 95%-ного этилового спирта и сушки в вакууме при комнатной температуре содержала основного вещества (по данным ртутно-ациетатного метода) 98,9%. ССК в водных растворах получали ионным обменом из растворов КССК на колонках, заполненных сульфатионитом гелевой структуры КУ-2×8 в Н-форме. Полноту перевода мономера из К-формы в Н-форму определяли по содержанию кислотных групп. CdCCSK получали из водного раствора ССК нейтрализацией CdCO<sub>3</sub> до pH 4,3. После суточного стояния избыток карбоната отфильтровывали на фильтре Шотта № 4. По анализу на остаточные кислотные группы полнота перевода из К-формы в Cd-форму составляла 98%. Персульфат калия дважды перекристаллизовывали из воды, содержание основного вещества 99,6%. Остальные реактивы использовали марки х.ч. Все растворы готовили на бидистиллированной воде. В работе применяли гелий высокой чистоты (при полимеризации) и электролитический водород (при полярографическом анализе).

Для осуществления полимеризации использовали реактор, снаженный рубашкой для терmostатирования, обратным холодильником, термометром, магнитной ме-

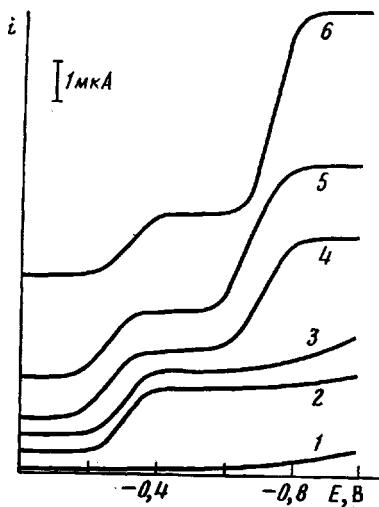


Рис. 1

Рис. 1. Полярограммы псевдонитрозита КССК (2) и CdCCK (3–6) на фоне ацетатного буфера в отсутствие (2, 3) и в присутствии CdCl<sub>2</sub> (4–6): 1 – фон; 4–6 – весовое соотношение [CdCl<sub>2</sub>] : [CdCCK] = 1 : 1 (4), 2 : 1 (5) и 5 : 1 (6); [CdCCK] = 0,835, [КССК] = 0,899 моль/л

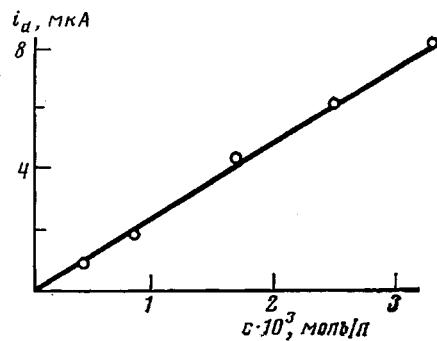


Рис. 2

Рис. 2. Калибровочная кривая псевдонитрозита CdCCK на фоне ацетатного буфера

шалкой, штуцером для пропускания инертного газа и пробоотборником с самозатачивающейся резиновой прокладкой. В водный раствор мономера в реакторе после терmostатирования и продувки гелием в течение 15 мин вводили водный раствор инициатора и принимали этот момент за начало полимеризации. В ходе полимеризации периодически с помощью шприца отбирали пробы (по 0,1 см<sup>3</sup>) для контроля ненасыщенности реакционной смеси косвенным полярографическим методом [8]. Метод основан на полярографическом определении CdCCK (после превращения его в полярографически активный псевдонитрозит) на фоне ацетатного буфера при  $E_{\eta} = -0,29$  В (относительно насыщенного каломельного электрода).

Для анализа помещали пробу реакционной смеси в предварительно взвешенный бюкс с 4 мл ледяной CH<sub>3</sub>COOH и повторным взвешиванием определяли массу пробы. К полученному раствору приливали 0,5 см<sup>3</sup> 50%-ного раствора NaNO<sub>2</sub>, перемешивали и после выдерживания при комнатной температуре в течение 20 мин последовательно приливали 5 см<sup>3</sup> 50%-ного раствора CH<sub>3</sub>COONa, 1 см<sup>3</sup> 0,5%-ного раствора желатина и воду до объема 25 см<sup>3</sup>. В электролитическую ячейку помещали 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора, удаляли из него растворенный кислород барботированием в течение 10 мин электролитическим водородом, после чего записывали полярограмму псевдонитрозита CdCCK от 0 до -1,0 В. Высоту полярограммы относили к массе пробы и по данным калибровочного графика определяли текущую концентрацию CdCCK в реакционной смеси.

Измерения проводили на полярографе LP-60 (ЧССР) с использованием ртутного капельного электрода в качестве индикаторного и насыщенного каломельного полузлемента в качестве электрода сравнения. В отсутствие напряжения поляризации в воде для высоты столба ртути  $h=0,75$  м ртутный капельный электрод имел следующие характеристики:  $m=1,19$  мг/с,  $\tau=4,44$  с.

Полимеры после полимеризации переосаждали из водных растворов в ацетон, промывали на фильтре этианолом и сушили в вакууме до постоянной массы. Вискозиметрические измерения растворов полимеров проводили в вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,56·10<sup>-3</sup> м. Поправка на кинетическую энергию не превышала 2%, и ее не учитывали при расчете чисел вязкости. Молекулярную массу поли-*n*-стиролсульфоната кадмия (CdПССК) определяли по уравнению [9]  $[\eta]=5,75 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{P}_v$  в 0,5 м. NaCl при 30°, где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость,  $\bar{P}_v$  – степень полимеризации.

Полимеризацию CdCCK проводили в воде и в водно-солевых средах при 70° в атмосфере гелия. С целью исключения ввода в реакционную систему низкомолекулярных солей с катионами, отличными от катиона Cd<sup>2+</sup> мономера (что осложнило бы интерпретацию данных по полимеризации), опыты в водно-солевых растворах проводили при использовании CdCl<sub>2</sub>. Для обеспечения постоянства скорости распада инициатора в воде и в водно-солевых растворах использовали K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, так как скорость распада

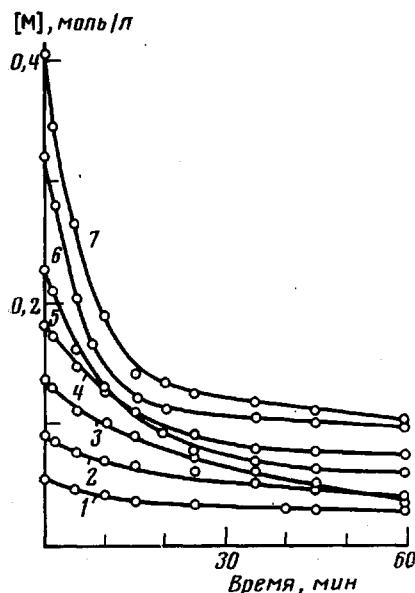


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые расхода CdCCK при полимеризации для различных концентраций мономера при 70°.  $[CdCCK] = 0,054$  (1);  $0,091$  (2);  $0,136$  (3);  $0,182$  (4);  $0,227$  (5);  $0,324$  (6);  $0,405$  (7);  $[K_2S_2O_8] = 2,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л

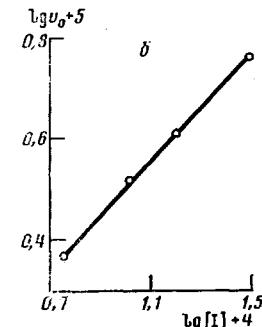


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера (а) и инициатора (б) в двойных логарифмических координатах. а: 1 – 0,5 м. раствор  $CdCl_2$ ; 2, 2' – вода;  $[K_2S_2O_8] = 2,8 \cdot 10^{-3}$  (1, 2, 2') и  $2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (3); 70°; б:  $[CdCCK] = 0,15$  моль/л; 70°

персульфата калия не зависит от ионной силы растворов [10]. В эксперименте спонтанную полимеризацию CdCCK не наблюдали, и для всех изученных сред процесс осуществлялся гомогенно. Полимеризацию контролировали косвенным полярографическим методом через полярографически активный псевдонитрозит [8]. На рис. 1 приведены полярограммы псевдонитрозита CdCCK (кривые 3–6) и КССК (кривая 2) на фоне ацетатного буфера. Видно, что независимо от природы катиона при полярографическом восстановлении псевдонитрозит образует волну с потенциалом полуволны  $E_{1/2} = -0,29$  В, величина тока которой пропорциональна концентрации CdCCK (рис. 2), использованной для аналитических целей.

С целью выяснения возможностей полярографического анализа полимеризации CdCCK в водных растворах  $CdCl_2$  были записаны волны псевдонитрозита CdCCK в присутствии избыточных количеств  $CdCl_2$ . В опытах (рис. 1, кривые 3–6) в искусственных смесях компонентов наблюдали две волны: первая волна псевдонитрозита не изменяется по высоте и по значению  $E_{1/2}$  при различном избыточном содержании  $CdCl_2$ , а вторая волна при  $E_{1/2} = -0,56$  В является волной  $Cd^{2+}$ , которая, естественно, увеличивается по высоте по мере увеличения концентрации  $CdCl_2$ . Таким образом, разница  $\Delta E_{1/2} \approx 0,3$  В для волны псевдонитрозита и  $Cd^{2+}$  позволила анализировать CdCCK через псевдонитрозит при полимеризации как в воде, так и в водных растворах  $CdCl_2$ . Предварительно было установлено, что присутствие избыточных количеств полимера и инициатора не влияет на анализ псевдонитрозита, относительная ошибка определения мономера в полимерах не превышала 1,5% [11].

На рис. 3 представлены отдельные кинетические кривые расхода CdCCK в ходе полимеризации, полученные с помощью полярографического метода. Рассчитанные на основании данных рис. 3 значения начальной скорости полимеризации  $v_0$  приведены в таблице. С увеличением кон-

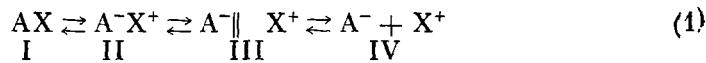
центрации мономера значения  $v_0$  и  $\bar{M}_v$  симбатно возрастают, что является характерным свойством, присущим ионогенным мономерам [12]. Для определения порядков реакции полимеризации по концентрации мономера и инициатора анализировали зависимости, представленные на рис. 4. В изученной области концентраций CdCCK зафиксирована пелинейность зависимости  $\lg v_0 - \lg[M]$  и увеличение порядка реакции по мономеру с увеличением концентрации CdCCK и при переходе от воды к водным растворам CdCl<sub>2</sub> (рис. 4, a). При полимеризации в воде в области  $[CdCCK] = 0,05 - 0,18$  моль/л порядок по мономеру равен 1,2 (рис. 4, a, кривые 2, 3), для  $[CdCCK] = 0,23 - 0,41$  моль/л порядок равен 2,1 (рис. 4, a, кривая 2'), а при полимеризации CdCCK в 0,5 м. CdCl<sub>2</sub> в интервале  $[CdCCK] = 0,05 - 0,23$  моль/л порядок по мономеру остается неизменным и равен двум (рис. 4, a, кривая 1).

Повышение по сравнению с классическими системами значения порядка реакции по мономеру и увеличение порядка с ростом исходной концентрации мономера отмечалось при полимеризации N,N-диалкил-, N,N-диаллиламмонийхлоридов [13], а повышение порядка по мономеру при переходе от воды к водно-солевым растворам было зафиксировано ранее для калиевой и натриевой солей CCK [4, 5]. Отмеченное изменение порядка реакции в зависимости от концентрации мономера — одно из доказательств того, что механизм реакций полимеризации (и сополимеризации [14]) ионогенных мономеров сложнее, чем для классических систем. Определенный по данным рис. 4, б порядок по концентрации K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> равен 0,55. Близкий 0,5 порядок по инициатору свидетельствует в пользу бимолекулярного обрыва кинетических цепей. С учетом найденных значений порядков реакции по мономеру и инициатору были рассчитаны значения кажущейся константы скорости полимеризации  $k_n$  по уравнению

$$-d[M]/dt = k_n [M]^a [I]^b,$$

где  $[M]$  и  $[I]$  — концентрации мономера и инициатора соответственно;  $k_n = (k_p/k_o)^{1/2} (2f k_{\text{расп}})^{1/2}$ , где  $k_p$ ,  $k_o$  и  $k_{\text{расп}}$  — константы скорости роста, обрыва цепей и распада инициатора соответственно;  $f$  — эффективность иницирования. Значения  $k_n$  приведены в таблице. Видно, что с увеличением исходной концентрации мономера значения  $k_n$  увеличиваются, а при достижении концентрации  $[CdCCK]$  более 0,18 моль/л  $k_n$  остается постоянной. Изменение  $k_n$  при варьировании исходной концентрации мономера и постоянство значений  $k_n$  при больших концентрациях мономера отмечалось также ранее при полимеризации КССК [5], NaCCK [4] и 2-сульфоэтилметакрилата [15].

Для пояснения экспериментальных данных рассмотрим общую схему ионизационного равновесия ионогенных групп в растворах солей



Здесь  $A^-$  — анион мономера или полимера;  $X^+$  — катион; I, II, III и IV — неионизованная форма, контактные и сольватно разделенные ионные пары и свободные ионы соответственно. В водных растворах CdCCK, несомненно, ионизационное равновесие по схеме (1) смещено вправо, т. е. в существенной мере преобладают формы III и IV. Мультикомпонентность,

Параметры полимеризации CdCCK в водных растворах при 70°  
( $[I] = 2,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

$[M]$ , моль/л	$v_0 \cdot 10^4$ , моль/л·с	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	$K_n$ , (л/моль·с) <sup>1/2</sup>	$[M]$ , моль/л	$v_0 \cdot 10^4$ , моль/л·с	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	$K_n$ , (л/моль·с) <sup>1/2</sup>
0,054	0,27	1,58	0,022	0,257	2,40	6,41	0,098
0,091	0,53	1,83	0,023	0,297	2,90	—	0,089
0,136	0,87	2,08	0,023	0,324	4,60	—	0,118
0,182	1,20	—	0,100	0,405	6,00	—	0,097
0,227	1,90	4,99	0,101				

обусловленная сосуществованием в реакционной среде различных форм ионогенных групп по схеме (1), приводит к усложнению механизма радикальной полимеризации ионогенных мономеров по сравнению с «классическими» системами. Это справедливо даже в том случае, если различных форм у ионогенного мономера всего лишь две (в нашем случае формы III и IV). Это следствие потенциального различия в реакционной способности различных форм у мономера и макрорадикала, что в первую очередь проявляется в изменении интенсивности внутри- и межмолекулярных электростатических взаимодействий в системе.

Помимо сольватирующей и диссоциирующей способности среды, pH, природы ионов  $A^-$  и  $X^+$ , а также температуры на закономерности процесса полимеризации существенное влияние оказывает ионная сила растворов. В общем случае для полимеризации ионогенных мономеров эффективная ионная сила раствора определяется вкладом двух составляющих:  $\mu_{\text{эфф}} = \mu_{\text{внутр}} + \mu_{\text{внешн}}$ , где  $\mu_{\text{внутр}}$  — «внутренняя» ионная сила, созданная ионогенным мономером;  $\mu_{\text{внешн}}$  — «внешняя» ионная сила, созданная низкомолекулярным предельным электролитом. При отсутствии предельного электролита изменение концентрации ионогенного мономера в ходе синтеза обуславливает внутреннюю неизоионность условий синтеза и приводит к усложнению процесса полимеризации [16, 17]. В условиях полимеризации CdCCK с увеличением исходной концентрации ионогенного мономера и при введении CdCl<sub>2</sub> величина  $\mu_{\text{эфф}}$  возрастает, а с увеличением степени конверсии  $\Psi$  в ходе полимеризации  $\mu_{\text{эфф}}$  уменьшается. При этом можно отметить, что вклад в изменение  $\mu_{\text{эфф}}$  концентрации CdCCK и CdCl<sub>2</sub> более существен по сравнению с изменением  $\Psi$ .

Одним из доказательств неизоионности процесса полимеризации при изменении  $\Psi$  могут служить данные о связывании ионов Cd<sup>2+</sup> поли-*n*-стиролсульфоанионами, полученные с помощью полярографического метода [7]. Степень связывания ионов Cd<sup>2+</sup> полионами  $\alpha_c$  возрастает с увеличением  $\Psi$  в процессе полимеризации и становится более явной с ростом исходной концентрации мономера. В результате увеличения  $\alpha_c$  уменьшается доля свободных ионов Cd<sup>2+</sup> и соответственно уменьшается  $\mu_{\text{эфф}}$ . Таким образом, изменение  $\mu_{\text{эфф}}$  с изменением  $\Psi$  в системе приводит к неизоионности условий полимеризации CdCCK, и это в свою очередь ведет к непостоянству кинетических параметров процесса полимеризации [3].

Согласно теории Дебая – Хюкеля, для разбавленных растворов электролитов [18] влияние  $\mu$  на константу скорости реакции между ионами  $k'$  определяется соотношением

$$\ln k' = \ln k_0' + 2z_A z_B \gamma \mu^{1/2}, \quad (2)$$

где  $k_0'$  — константа скорости реакции при  $\mu=0$ ,  $z_A$ ,  $z_B$  — валентности ионов A и B;  $\gamma$  — постоянная. Для полимеризации ионогенных мономеров с учетом влияния ионной силы на различные элементарные стадии радикального процесса уравнение (2) может быть трансформировано к виду

$$\ln k_n = (\ln k_n)_0 + (1 + 2z_p - z_p^2) \gamma \mu^{1/2}, \quad (3)$$

где  $z_p$  — заряд макрорадикала. Экспериментальные данные, обработанные в координатах уравнения (3), приведены на рис. 5. Зафиксированное по данным эксперимента (рис. 5) увеличение  $k_n = (k_p/k_0)^{1/2} (2fk_{\text{расп}})^{1/2}$  с ростом  $\mu$  в области малых  $\mu$  может быть обусловлено либо увеличением  $k_p$ , либо уменьшением  $k_0$ , поскольку в условиях эксперимента  $k_{\text{расп}} \neq f(\mu)$  [10].

Увеличение  $\mu$  нивелирует роль электростатических эффектов при взаимодействии между собой заряженных частиц и тем самым снижает электростатические отталкивания заряженных мономеров и макрорадикалов в актах роста и обрыва цепей. Симбатно с изменением  $\mu$  должны изменяться эффективные константы  $k_p$  и  $k_0$ . Наблюдаемое в эксперименте увеличение  $k_n$  может быть отнесено к преобладающему вкладу увеличения  $k_p$ , что подтверждается увеличением значений  $M$ , с ростом  $\mu$  (таблица). Следует отметить, что в области малых значений  $\mu$  изменилось и конформационное состояние макромолекул. Это подтверждается данными вискозиметрического анализа, приведенными на рис. 6. С увеличением  $\mu$  вследствие

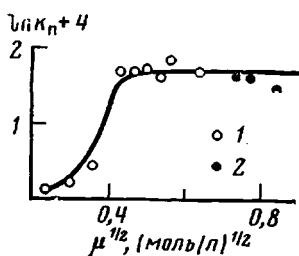


Рис. 5

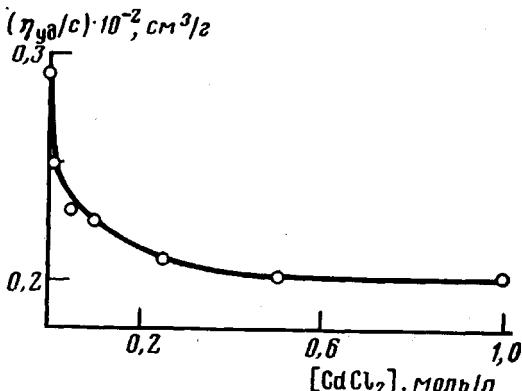


Рис. 6

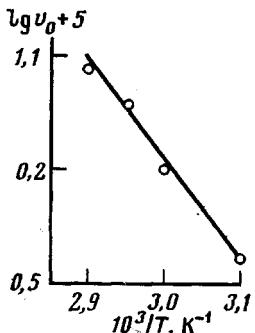


Рис. 7

Рис. 5. Зависимость  $k_n = (k_p/k_0)^{1/2} (2fk_{pacn})^{1/2}$  от ионной силы раствора при полимеризации CdCCK в воде (1) и в 0,5 м. CdCl<sub>2</sub> (2) при 70°. [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] =  $2,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Рис. 6. Зависимость  $\eta_{up}/c$  (для  $c=0,5\%$ ) водных растворов CdПССК с  $M_v=1,08 \cdot 10^5$  от концентрации CdCl<sub>2</sub>

Рис. 7. Зависимость начальной скорости полимеризации CdCCK от абсолютной температуры. [CdCCK] = 0,227; [K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] =  $2,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л

уменьшения электростатических отталкиваний между стиролсульфоанионами макромолекулы значения  $\eta_{up}/c$  (при  $c=\text{const}$ ) уменьшаются вследствие сокращения эффективных размеров макромолекулярных клубков, так как  $(\eta_{up}/c) \propto (\bar{R}^2)^{1/2}$  [19].

В области больших  $\mu$  полимеризация осуществляется в системе с экранированными зарядами, при этом наблюдается стабилизация размеров макромолекулярных клубков для ионогенных полимеров [19]. В конечном итоге стабилизация конформационного состояния макромолекул,  $k_p$  и  $k_0$  в области больших  $\mu$  приводит к стабилизации реакционной способности ионогенного мономера, что отражается в практической независимости значений  $k_n$  от  $\mu$  (рис. 5). Косвенным доказательством неидентичности процессов полимеризации при неизоионных (в области малых  $\mu$ ) и изоионных (в области больших  $\mu$ ) условиях является изменение порядка реакции по мономеру с изменением  $\mu$  (рис. 4, а).

С целью выяснения влияния температуры на полимеризацию CdCCK опыты проводили при 50, 60, 65 и 70°. На основании линейной зависимости начальной скорости полимеризации CdCCK от температуры в координатах уравнения Аррениуса (рис. 7) была рассчитана эффективная величина суммарной энергии активации процесса полимеризации  $E_c$ , которая оказалась равной 49,9 кДж/моль. Найденное значение  $E_c$  для CdCCK по величине близко к данным для E<sub>c</sub> КССК (47,9 кДж/моль) [5] и свидетельствует о высокой реакционной способности стиролсульфонатов при радикальной полимеризации. При этом  $E_c$  следует рассматривать как кажущуюся характеристику полимеризационного процесса, поскольку напрямую с обычным влиянием температуры на скорость полимеризации не исключалось влияние температуры на ионизационное равновесие по схеме (1) и, следовательно, на реакционную способность мономеров и макро-радикалов, что может быть зафиксировано прежде всего по константам  $k_p$  и  $k_0$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kangas D. A. In: Functional Monomers/Ed. by Vacum R. H., Nuguist E. B. N. Y.: Marcel Dekker, 1973, v. 1, p. 517.
2. Oba Yosidzi, Ohara Kayuiti. Polymer Process., 1979, v. 28, № 8, p. 388.
3. Kurenkov V. F., Myagchenkov V. A. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 9, p. 849.
4. Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Тихонова Г. П., Френкель С. Я. Докл. АН ССР, 1979, т. 247, № 3, с. 624.
5. Куренков В. Ф., Тихонова Г. П., Калашникова В. И., Мягченков В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 303.
6. Kurenkov V. F., Vagapova A. K., Myagchenkov V. A. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 10, p. 763.
7. Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Ахмедъянова Р. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 656.
8. Куренков В. Ф., Кукушкина И. А., Гершман С. Д., Кузнецов Е. В., Мягченков В. А. Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, № 1, с. 160.
9. Kato M., Nakagawa T., Akamatu H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, v. 33, № 3, p. 322.
10. Kolthoff I. M., Miller I. K. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 7, p. 3055.
11. Куренков В. Ф., Кукушкина И. А., Кузнецов Е. В., Мягченков В. А. В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань: Казан. химико-технол. ин-т, 1976, вып. 5, с. 27.
12. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Химия, 1975, с. 224.
13. Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 636.
14. Мягченков В. А., Френкель С. Я. Успехи химии, 1968, т. 37, № 12, с. 2247.
15. Kangas D. A. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 7, p. 1813.
16. Myagchenkov V. A., Kurenkov V. F., Kuznetsov E. V. In: Internat. Symp. on Macromol. Chem. Toronto: Intersci. Publ., 1968, p. 143.
17. Mjagchenkov V. A., Kurenkov V. F., Frenkel S. Ya. Acta Polymerica, 1982, B. 33, № 6, S. 388.
18. Frost A. A., Pearson R. G. In: Kinetic and Mechanism. N. Y. Wiley, 1953, p. 138.
19. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965, с. 772.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
20.XII.1983

## INFLUENCE OF IONIC STRENGTH ON KINETICS OF POLYMERIZATION OF CADMIUM SALT OF *p*-STYRENESULFONIC ACID

*Kurenkov V. F., Vagapova A. K., Myagchenkov V. A.*

### Summary

The kinetics of homogeneous radical polymerization of cadmium salt of *p*-styrenesulfonic acid in water and in 0.5 M CdCl<sub>2</sub> at 70° in the presence of K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> has been studied. With increasing of initial concentration of the monomer the initial rate of polymerization and MM of the polymer are shown to be increased. The order of the reaction towards the monomer is increased with increasing of its concentration, and at the transition from water to aqueous solutions of CdCl<sub>2</sub> the order towards the initiator is close to 0.5. In the region of small ionic strength  $\mu$  the appearing rate constant of polymerization  $k_p$  is increased with enhancing of  $\mu$ , while for large  $\mu$  the  $k_p$  value is practically constant. The effective activation energy of the total rate of polymerization in the 50-70° range is equal to 49.9 kJ/mol.