

В. А. МЯГЧЕНКОВ, Л. А. ЛАРИОНОВА, А. К. ВАГАПОВА,
Е. В. КУЗНЕЦОВ, С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

О КОНЦЕНТРАЦИОННОМ ЭФФЕКТЕ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИОНОГЕННЫХ МОНОМЕРОВ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 29 VI 1972)

В работах Моравца (^{1, 2}) особо отмечается, что реакционная способность ионогенных групп в макромолекуле в значительной мере зависит от эффективной степени ионизации. В ряде работ (³⁻⁶) было показано, что при сополимеризации ионогенных мономеров в ионизирующих растворителях относительные активности зависят от эффективной ионной силы растворов и это в конечном счете обуславливает зависимость состава сополимера от эффективной ионной силы. В работе (⁷) при изучении сополимеризации акриламида с Na, Li и K солями акриловой кислоты отмечается, что состав макромолекул зависит и от характера противоиона. Уже из этих данных можно вынести суждение о том, что относительная реакционная способность ионогенных мономеров в сополимеризации должна зависеть от абсолютных концентраций мономеров (⁸). Экспериментально это подтвер-

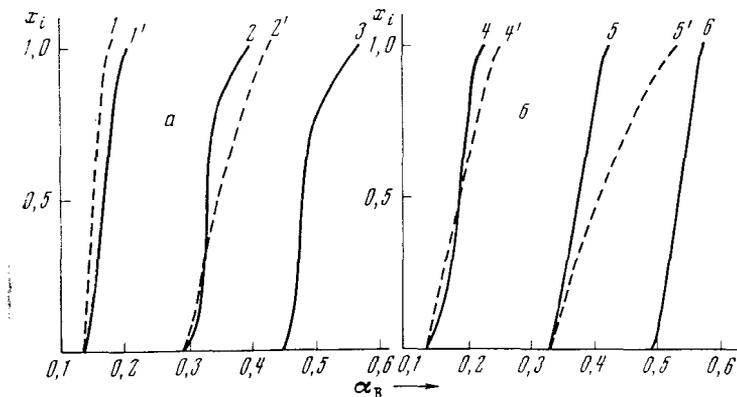


Рис. 1. Интегральные кривые распределения по составу при сополимеризации акриламида с калиевой солью виниламидобензойной кислоты в 2% (а) и в 15% (б) растворах. Температура синтеза 50°, концентрация инициатора (H₂O₂) 0,2 вес.%. 1 — $\beta_B = 0,2$, $\Psi = 0,45$; 2 — $\beta_B = 0,4$, $\Psi = 0,76$; 3 — $\beta_B = 0,6$, $\Psi = 0,41$; 4 — $\beta_B = 0,2$, $\Psi = 0,72$; 5 — $\beta_B = 0,4$, $\Psi = 0,73$; 6 — $\beta_B = 0,6$, $\Psi = 0,57$. Пунктиром показаны «производные» и.к.р.с., базисными кривыми для них служили для 1' — кривая 2, для 2' — кривая 3, для 4' — кривая 5 и для 5' — кривая 6; 2, 5 — взяты из работы (⁹)

ждено впервые в работе (⁹). В данной работе проводится сопоставительный анализ интегральных кривых распределения по составу (и.к.р.с.) с целью объяснения этого эффекта.

На рис. 1 приведены экспериментальные и.к.р.с., полученные по данным препаративного фракционирования, используемая система растворитель (вода) — осадитель (смеси ацетон — метанол переменного состава) позволяла проводить достаточно эффективное фракционирование по составу. Как видно из рис. 1, и.к.р.с. для статистических сополимеров акриламида

(А) и калиевой соли виниламидоуксусной кислоты (В), синтезированные в 2 и 15% водных растворах, заметно различаются между собой. Частично этот эффект может быть обусловлен тем, что экспериментальные и.к.р.с. не полностью тождественны истинным и.к.р.с. (10). Однако бесспорным остается тот факт, что при переходе от 2 к 15% растворам средняя относительная активность мономера В возрастает. На том же рис. 1 показаны и производные и.к.р.с., полученные преобразованием экспериментальных

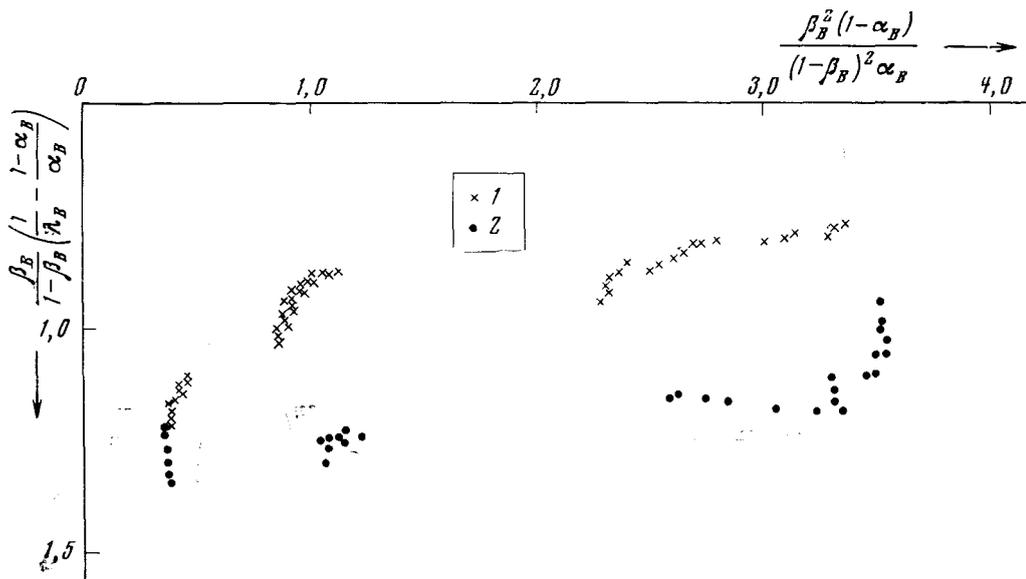


Рис. 2. Зависимость $\frac{\beta_B}{1-\beta_B} \left[\frac{1}{\lambda_B} - \frac{(1-\alpha_B)}{\alpha_B} \right]$ от $\frac{\beta_B^2(1-\alpha_B)}{(1-\beta_B)^2\alpha_B}$, расчет проведен с использованием экспериментальных кривых 1—6 рис. 1. 1 — сополимеризация в 15% растворах; 2 — сополимеризация в 2% растворах

кривых (11), причем предполагается существование однозначной зависимости между отдельными и.к.р.с. при вариации β_B и Ψ . Различие «производных» и экспериментальных и.к.р.с., равно как и нелинейность зависимостей (12)

$$\frac{\beta_B}{1-\beta_B} \left(\frac{1}{\lambda_B} - \frac{1}{\alpha_B} \right) = F \left\{ \frac{\beta_B^2(1-\alpha_B)}{\alpha_B(1-\beta_B)^2} \right\},$$

показанных на рис. 2 (где β_B и α_B — весовое содержание компонента В в мономерной смеси и в сополимере, λ_B — отношение молекулярных весов мономеров В и А) является свидетельством «особого» (8) характера сополимеризации.

Для объяснения концентрационного эффекта используем выражения, полученные Птицыным для слабоионизированных полиэлектролитов (13, 14).

При малых ионных силах

$$\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} = 1 + \frac{4}{3} i^2 z - \frac{30zi^{3/2}}{\sqrt{N}\kappa^2 a^2} - \frac{2zi^{5/2}}{\sqrt{N}} + \dots \quad (1)$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi q^2 G}{\epsilon k T}; \quad z = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{N} v_0}{a^3},$$

где $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — среднеквадратичные расстояния между концами макромолекулы соответственно при наличии и отсутствии заряженных

групп, a — эффективная длина сегмента, v_0 — эффективный объем взаимодействия между двумя сегментами, N — число сегментов, q — заряд электрона, G — число ионов в 1 см^3 раствора. В случае «средних» ионных сил (радиус экранирования значительно больше расстояния между соседними заряженными группами, но много меньше размеров макромолекулы)

$$\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} = 1 + \frac{4}{3} i^2 z \left(1 - \frac{2 \sqrt{6\pi}}{\sqrt{Nza}} + \dots \right) + \dots \quad (2)$$

и, наконец, при очень больших ионных силах

$$\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} = 1 + \frac{16\pi}{135} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{i^2 q^2 N^{3/2}}{\epsilon k T} \left(1 - \frac{1}{7} \kappa^2 N a^2 + \dots \right) + \dots \quad (3)$$

Хотя теория Птицына и не учитывает связывания противоионов внутри макромолекулы, однако анализ выражений (1) — (3) достаточен, чтобы сделать важный вывод о существенном влиянии ионной «шубы» на размеры и конформацию макромолекулярных клубков.

В процессе сополимеризации роль ионогенного мономера двойка: с одной стороны это реакционноспособное неопредельное соединение, а с другой стороны мономер В выступает в роли ионной «шубы» (т. е. внешнего электролита). Эта амфотерность свойств ионогенного мономера проявляется уже при полимеризации. Так, в работе (13) показано, что скорость полимеризации Li, Na, K солей виниламидоуксусной кислоты пропорциональна квадрату концентрации мономера, что необычно для «классической» радикальной полимеризации.

В процессе сополимеризации при достижении степени конверсии Ψ концентрация ионогенных звеньев в макромолекулах равна $\gamma = \bar{\alpha}_B C_n \Psi$, где C_n — концентрация мономеров А и В для $\Psi = 0$, $\bar{\alpha}_B =$

$$= \int_{\alpha_{B \min}}^{\alpha_{B \max}} \alpha_B \omega(\alpha_B) d\alpha_B - \text{средневесовое содержание компонента В в сополимере, } \omega(\alpha_B) - \text{весовая доля фракции с составом } \alpha_B \pm d\alpha_B.$$

Концентрация незаполимеризованного мономера В $\gamma' = C_n (\beta_B - \bar{\alpha}_B \Psi)$ и значит изменение β_B , C_n , Ψ ведет к автоматическому изменению ионной силы. Таким образом меняются и параметры электростатического взаимодействия мономер — макромолекула, т. е. при изменении β_B , C_n и Ψ реализуются различные варианты формул (1) — (3) и возможны взаимодействия, выходящие за рамки теории Птицына (в случае высокой концентрации звеньев В в макромолекуле сополимера). Отсюда в общем виде следует, что

$$k_{AB} = F(C_n, \Psi, \beta_B) \text{ и } k_{BB} = F(C_n, \Psi, \beta_B),$$

причем непостоянство k_{AB} обусловлено электростатическими взаимодействиями ионизованного мономера с предконцевыми и более удаленными ионогенными звеньями. Эффект дальнего действия становится особенно существенным, поскольку заряды сосредоточены в основном в периферийных областях макромолекулы (16). Из анализа рис. 2 видно, что для изученной системы имеет место непостоянство k_{AB} и k_{BB} . На рис. 3 продемонстриро-

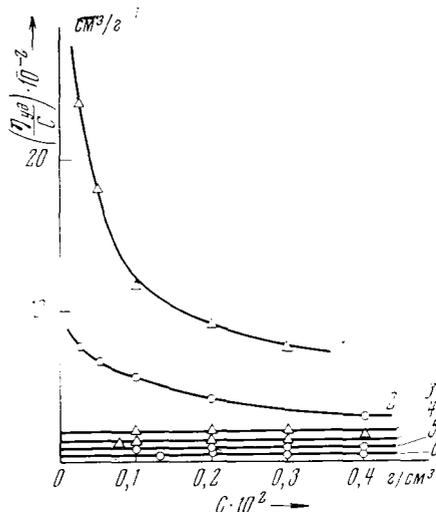


Рис. 3. Зависимость числа вязкости от концентрации для фракций акриламида с калиевой солью виниламидоуксусной кислоты $\bar{\alpha}_B = 0,17$, $\beta_B = 0,2$, $C_n = 2\%$ (1, 3, 5) и $\bar{\alpha}_B = 0,516$, $\beta_B = 0,6$, $C_n = 2\%$. 1, 2 — в воде; 3—6 — с добавкой мономера В 0,33% (3), 2,93% (4), 1% (5), 8,8% (6)

вано различие эффективных размеров макромолекул (а значит, различаются и параметры электростатического взаимодействия) на примере двух фракций в системах, имитирующих процесс сополимеризации в 2 и 15% растворах. Если $C_{n'} > C_{n''}$, то при фиксированном β , $\alpha_{v'} > \alpha_{v''}$, что и объясняет сдвиг вправо и.к.р.с., полученных в 15% растворах по сравнению с кривыми, описывающими процесс сополимеризации в 2% растворах.

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

Поступило
21 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Morawetz, I. D. Rubin, J. Polym. Sci., 57, 669 (1962). ² Г. Моравец, Химические реакции полимеров, М., 1967, стр. 16. ³ В. Р. Георгиева, В. П. Зубков и др., ДАН, 190, 1128 (1970). ⁴ В. А. Кабанов, Д. А. Гопчиев, Высокомолек. соед., 13, 1324 (1971). ⁵ В. А. Мягченков, В. А. Куренков, Препринт докл. на международн. симпозиуме по макромолекулярной химии, АЗ, Монреаль, 1968. ⁶ V. A. Myagchenkov, V. F. Kurenkov et al., Europ. Polym. J., 6, 63 (1970). ⁷ K. Ptoscicka, T. Wojnagowski, Europ. Polym. J., 7, 797 (1971). ⁸ В. А. Мягченков, Тр. Казанск. химико-технологич. инст., в. 40, ч. II, 287 (1969). ⁹ В. А. Мягченков, А. К. Вагапова и др., ДАН, 202, 635 (1972). ¹⁰ А. Д. Литманович, Фракционирование полимеров, М., 1971, стр. 321. ¹¹ В. А. Мягченков, И. А. Кукушкина, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А14, 1840 (1972). ¹² В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, ДАН, 186, 631 (1969). ¹³ О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1084, 1251, 1401 (1961). ¹⁴ А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 4, 1235 (1962). ¹⁵ А. Ф. Николаев, С. Т. Бондаренко, Высокомолек. соед., А12, 885 (1970). ¹⁶ В. Г. Левич, Ю. И. Ялымов, ДАН, 142, 851 (1962).