

УДК 678.744-13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ИССЛЕДОВАНИЕ «АНОМАЛЬНОЙ» СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПО ДАННЫМ ПРЕПАРАТИВНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 28 VI 1971)

Ранее отмечалось ⁽¹⁾, что корректный анализ механизма сополимеризации «особых» (т. е. не подчиняющихся канонической схеме Майо — Льюиса) систем должен включать сопоставление экспериментальных и «бланковых» функций композиционной неоднородности (к.н.) для различных составов исходной мономерной смеси β при вариации степени конверсии ψ . Однако получение надежной информации о распределении по составу связано с техническими трудностями и в настоящее время эта задача может быть удовлетворительно решена далеко не для всех доступных комбинаций мономерных пар ⁽²⁾. В предлагаемой работе сопоставляются интегральные кривые распределения по составу (и.к.р.с.), полученные препаративным фракционированием, и оценивается влияние некоторых параметров реакционной среды на форму и ширину и.к.р.с.

В равновесной системе раствор — осадок распределение макромолекул между фазами определяется как молекулярным весом M_i , так и составом α_i макромолекул i -й фракции ⁽³⁾:

$$v'_{M_i, \alpha_i} / v_{M_i, \alpha_i} = e^{M_i (R_i + Q_i \alpha_i)}; \quad (1)$$

здесь v'_{M_i, α_i} и v_{M_i, α_i} — объемные доли i -й фракции в фазах раствора и осадка, R_i и Q_i — термодинамические параметры взаимодействия в системе i -я фракция растворитель — осадитель. Формула (1) отражает то обстоятельство, что в принципе фракционирование любого сополимера дробным осаждением или растворением осуществляется как по степени полимеризации, так и по составу. Во многих случаях такая «биселективность» процесса фракционирования делает определения композиционной неоднородности (к.н.) крайне ненадежными ^(2, 4-7). Если, однако, имеется надежная информация о к.н. некоторых «базисных» сополимеров с набором фракций состава $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_k$ (с весовыми долями w_1, w_2, \dots, w_k) и $M_1, M_2, M_3, \dots, M_q$, а также данные о R_1, R_2, \dots, R_p и $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_p$ (если $q \geq k$, то $q \leq p \leq k + q$), то в этом случае даже при неполной адекватности к.н. в реальной системе и данных, полученных с помощью фракционирования, можно в принципе перейти к реальным и.к.р.с. (во всяком случае в достаточном приближении) для сополимеров с $\alpha_1 \leq \alpha \leq \alpha_k$ и $M_1 \leq M \leq M_q$. Для суждения об относительной неоднородности по составу достаточно высокомолекулярных образцов ($M \sim 5 \cdot 10^4$ и выше), с близкими значениями средневесовых составов

$$\bar{\alpha}_w = \sum_{i=1}^k \alpha_i w_i, \text{ данные}$$

по фракционированию в системах с $|Q_i| \geq 0,02$ могут обеспечить гораздо более надежную информацию по сравнению с анализом диаграмм состава.

Эти экспериментальные принципы были приложены к исследованию сополимеризации акриламида (А) и калиевой соли виниламидоуксусной кислоты (В). Для получения сопоставительных данных во всех случаях состав субстрата β_B (весовое содержание В в исходной мономерной смеси) задавался одинаковым: $\beta_B = 0,4$. На рис. 1 приведены и.к.р.с. сополимеров АВ, полученных в разных условиях, а на рис. 2 — и.к. спектр одной из фракций. И.к. спектрограмма, снятая во фторированном вазелине на приборе UR = 10, позволяет четко зафиксировать первичные и вторичные амидные (полосы поглощения 1660, 3180—3320 см^{-1}) и солевые (полоса поглощения 1550 см^{-1}) группы в макромолекулах сополимеров.

Анализируя и.к.р.с., прежде всего отметим, что метод дробного осаждения и используемая система растворитель — бинарный осадитель аце-

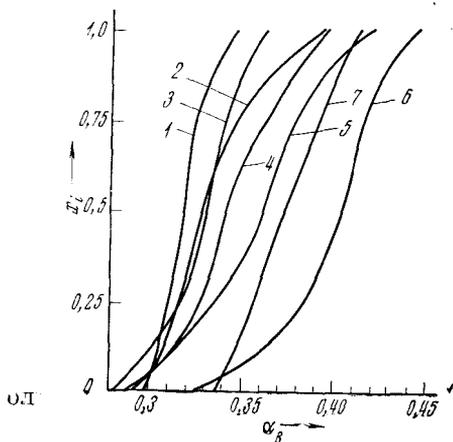


Рис. 1

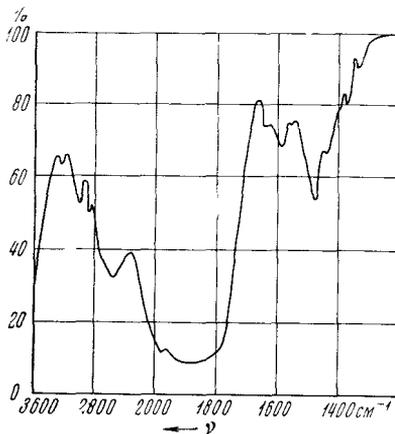


Рис. 2

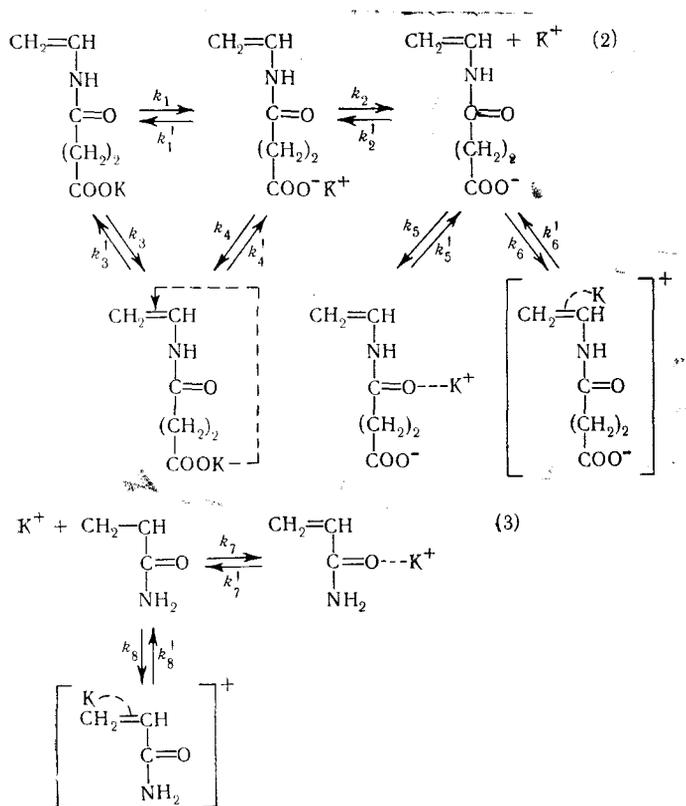
Рис. 1. Интегральные кривые распределения по составу сополимеров акриламида (А) и калиевой соли виниламидоуксусной кислоты (В) ($\beta_B = 0,4$), растворитель — вода и водно-ацетоновые смеси, осадитель для кривых 2—6 смесь ацетон-метанол переменного состава. 1, 2 — гомофазная сополимеризация в 2% водном растворе, $\psi = 0,76$. Для 1 — осадитель — ацетон. 3—6 — гетерофазная сополимеризация в смесях: 3 — вода — этанол (1 : 3), $\psi = 0,82$; 4 — вода — ацетон 1 : 1, $\psi = 0,65$; 5 — вода — ацетон (1 : 2), $\psi = 0,47$; 6 — вода — диоксан 1 : 2, $\psi = 0,64$; 7 — гомофазная сополимеризация в 15% водном растворе, $\psi = 0,73$

Рис. 2. И.к. спектрограмма фракции сополимера $\alpha_B = 0,353$, $\bar{M}_w \approx 3,2 \cdot 10^5$

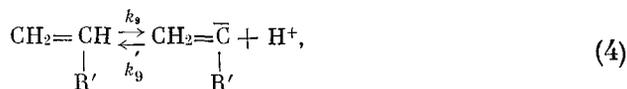
тон — метанол переменного состава позволяли осуществлять достаточно эффективное разделение фракций по составу. Об этом косвенно можно судить по количеству выделенных фракций (не менее 25 для кривых 2—7, рис. 1) и из сопоставления и.к.р.с. для одного и того же образца при применении двухкомпонентного осадителя ацетон — метанол переменного состава и чистого ацетона (кривые 1, 2, рис. 1). Дополнительным фактором, обеспечивающим более эффективное фракционирование по составу этой конкретной системы, является то, что при изменении состава сополимера α_B автоматически меняется и концентрация ионогенных звеньев, а значит, и эффективный объем макромолекул⁽⁸⁾. Различие между и.к.р.с. (рис. 1) нельзя объяснить лишь различием в молекулярновесовых распределениях сополимеров, так как исследуемые образцы были достаточно высокомолекулярными (для нефракционированных образцов $\bar{M}_w > 10^5$; оценка произведена светорассеянием), это видно и из рис. 3.

Представляется интересным сдвиг кривой 2 влево по отношению к кривой 7 (рис. 1), что не находит объяснения в рамках классических

представлений о процессе сополимеризации. Для объяснения этого эффекта необходимо учитывать, что при переходе от 2 к 15% раствору мономеров происходит резкое увеличение ионной силы раствора, а значит, и уменьшение степени ионизации солевых групп. Уже один этот факт может обусловить изменение относительных активностей мономеров в процессе сополимеризации (⁹, ¹⁰). Кроме этого (особенно при полимеризации в бинарных системах вода — органический растворитель), необходимо учитывать и вероятность внутри- и межмолекулярного комплексообразования, которое может существенно повлиять на активность при гомополимеризации (¹¹) или сополимеризации (¹²). Процессы, влияющие на эффективность комплексообразования, можно отобразить следующими схемами:



Нельзя исключать из рассмотрения и возможность протонирования винильной связи по схеме



где $\text{R}' = \text{CONH}_2, -\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOK}$.

Следует отметить, что ион калия имеет отрицательную гидратирующую способность, в то же время сольватирующая способность иона существенно зависит от характера компонентов и состава бинарного растворителя. Необходимо учитывать также, что вероятности комплексообразования

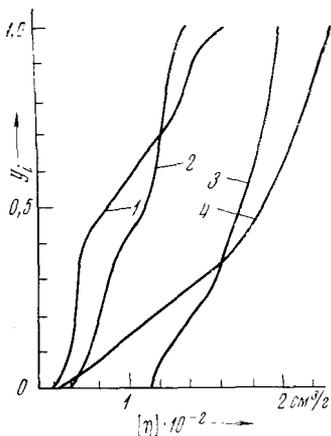


Рис. 3. Интегральные кривые распределения по $[\eta]$ для статистических сополимеров А — В ($\beta_B = 0,4$), растворитель — 0,05 N водный NaCl. 1, 2 — гетерофазная сополимеризация в смеси вода — ацетон (1 : 1), $\psi = 0,65$ и вода — диоксан (1 : 2), $\psi = 0,64$; 3, 4 — гомофазная сополимеризация в водных растворах: 3 — 2%, $\psi = 0,76$ и 4 — 15%, $\psi = 0,73$

ние сополимера по составу позволяет получить определенную информацию о механизме «аномальной» сополимеризации в гомо- и гетерофазных условиях даже в тех случаях, когда экспериментальные и.к.р.с. не полностью идентичны истинным кривым распределения по составу.

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

Поступило
16 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Усп. хим., **37**, 2247 (1968). ² А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, Новое в методах исследования полимеров, М., 1968, стр. 200. ³ Н. Томпа, Polymer Solutions, London, 1956. ⁴ А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, Нефтехимия, **3**, 343 (1963). ⁵ O. Fuchs, Ber. Bunsen Gesell. phys. Chem., **70**, 267 (1966). ⁶ О. Фукс, В. Шмидер, Фракционирование полимеров, М., 1971, стр. 292. ⁷ А. Д. Литманович, Фракционирование полимеров, М., 1971, стр. 321. ⁸ А. С. Цитрович, И. П. Галич, Укр. биохим. журн., **34**, 666 (1962). ⁹ В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, Препринт докл. на Международн. симпозиуме по макромолекулярной химии, Монреаль, 1968. ¹⁰ В. Р. Георгиева, В. П. Зубов и др., ДАН, **190**, 1128 (1970). ¹¹ А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко, Высокомолек. соед., **A12**, 885 (1970). ¹² Л. И. Валуев, Кандидатская диссертация, МГУ, 1970. ¹³ В. Б. Голубев, В. П. Зубов и др., Высокомолек. соед., **A11**, 2689 (1969). ¹⁴ V. A. Mudgetchenkov, V. F. Kurenkov, J. Polym. Sci., **7A**, 3279 (1969). ¹⁵ С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.