

В. А. МЯГЧЕНКОВ, В. Ф. КУРЕНКОВ, Н. А. КАРАЧЕВ,
С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-*n*-СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ВОДЕ И В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

(Представлено академиком П. М. Эмануэлем 6 X 1975)

Для образцов поли-*n*-стиролсульфоната натрия (ПССН), синтезированных в водных растворах, зафиксировано отличие молекулярно-массового распределения от распределения типа Флори с $X_0 = \bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$, где $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_n$ — соответственно среднemasовая и среднечисловая молекулярные массы (¹). Одна из возможных причин отличия молекулярно-массового распределения от распределения типа Флори — протекание на стадии

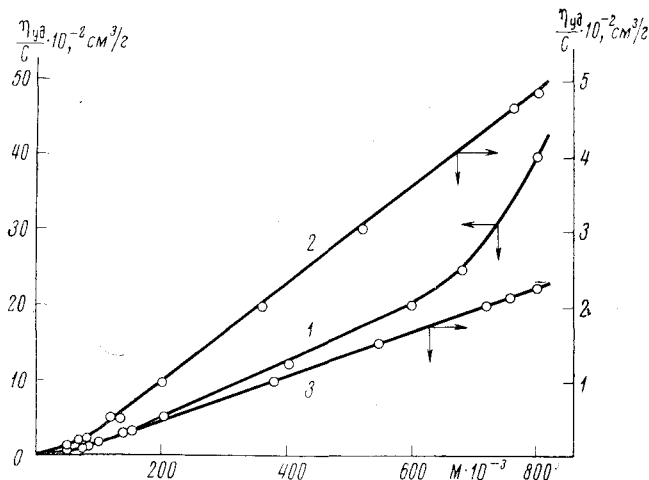


Рис. 1. Зависимость чисел вязкости от молекулярной массы ПССН. [ПССН]=0,5%; $T=50^\circ\text{C}$; [NaCl], %: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 2,83

синтеза интенсивных деструктивных процессов, сопровождающихся разрывом скелетных связей макромолекул (²). Поэтому в первую очередь необходимо было выяснить, протекают ли с заметной скоростью процессы деструкции ПССН в водных растворах при введении инициаторов радикального типа в области температур полимеризации *n*-стиролсульфоната натрия (ССН). Предварительно было зафиксировано, что без $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с заметной скоростью не развиваются деструктивные процессы, связанные с разрывом $-\text{C}-\text{C}-$ скелетных связей ПССН как в воде, так и в водных растворах NaCl при температурах $50-70^\circ\text{C}$. Введение 0,2% персульфата калия (или персульфата аммония) вызывало резкое снижение молекулярной массы ПССН уже при 50°C . Естественно, что и в процессе синтеза ПССН для $T \geq 50^\circ\text{C}$ паряду с основным процессом (полимеризация) имеет место и обратный процесс (деструкция), обусловленный присутствием в системе фрагментов инициатора. На втором этапе исследований пред-

ставлялось целесообразным изучение кинетических закономерностей реакции ⁽³⁾ для получения наиболее емкой информации о процессе деструкции. Специальными опытами было показано, что деструкция ПССН в воде и в водных растворах NaCl под действием K₂S₂O₈ подчиняется закономерностям деструкции по закону случая без деполимеризации. Для таких систем, согласно Н. С. Ениколопяну и Ал. Ал. Берлину ^(4, 5) важная информация об исходном образце (в частности, значение параметра X₀) может быть получена из анализа кинетики процесса

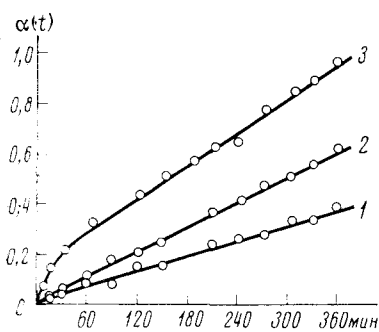


Рис. 2

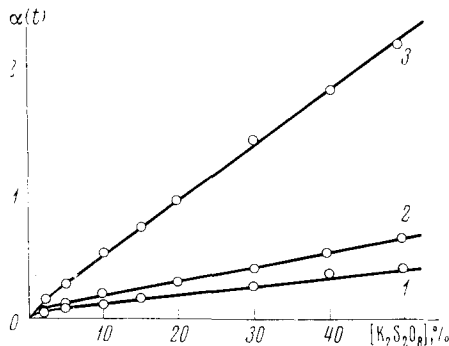


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость числа разрывов, приходящихся на одну макромолекулу, от времени деструкции $[K_2S_2O_8]=10\%$ (здесь и в последующем от веса ПССН). Здесь и на рис. 3: $M_0=7,64 \cdot 10^5$; $T=50^\circ C$; $[NaCl]$, %: 1 — 2,83; 2 — 0,5; 3 — 0

Рис. 3. Зависимость числа разрывов, приходящихся на одну макромолекулу, от концентрации $K_2S_2O_8$

деструкции. Попутно отметим, что знание истинного механизма реакций деструкции в этом случае не является обязательным. Для контроля за кинетикой процесса деструкции ПССН был применен вискозиметрический метод анализа. Вначале строили градуировочные кривые зависимости чисел вязкости от молекулярной массы нефракционированных образцов ПССН (рис. 1). Используя данные рис. 1 по измеренным числам вязкости $(\eta_{sp}/C)|_{c=0,5\%}$, осуществляли переход к текущим значениям молекулярной массы $M(t)$ и затем по формуле $\alpha(t)=M_0/M(t)-1$ (M_0 — молекулярная масса исследуемого исходного образца ПССН) определили $\alpha(t)$, т. е. число разрывов, приходящихся на одну макромолекулу. На рис. 2 приведены отдельные кинетические кривые для фиксированной концентрации $K_2S_2O_8$, а на рис. 3 показана зависимость $\alpha(t)$ от концентрации $K_2S_2O_8$ для фиксированного времени деструкции. Как известно ⁽⁴⁾, X_0 равно 2 плюс удвоенное значение отрезка, отсекаемого по оси ординат асимптотой кривой $\alpha(t)|_{t=const}$ — концентрация $K_2S_2O_8$ или $\alpha(t)|_{[K_2S_2O_8]=const}$ — время. Для получения истинного значения X_0 при обработке данных в координатах $\alpha(t)|_{[K_2S_2O_8]=const}$ — время деструкции (рис. 2) необходимо постоянство скорости деструкции. В случае деструкции ПССН под действием $K_2S_2O_8$ последнее условие, строго говоря, для достаточно больших t не выполняется, так как концентрация радикалов уменьшается по мере развития процесса деструкции. Поэтому по данным кинетического варианта деструкционного метода разумной представляется лишь грубая оценка X_0 , а именно $X_0 > 2$. Обработка данных по концентрационному варианту (рис. 3) дала для X_0' значения 2,28; 2,18; 2,14 при протекании процесса деструкции соответственно в воде, в 0,5% NaCl и в 2,83% NaCl. Штрих при X_0 подчеркивает то обстоятельство, что характер усреднения молекулярной массы отличается от среднемассового, особенно при изучении процесса в чистой воде (см. кривую 1 рис. 1). Близость значений X_0 для воды и водных

растворов NaCl не является очевидной, так как при переходе от воды к водным растворам NaCl несколько изменяется характер усреднения молекулярной массы и, помимо этого, резко уменьшаются эффективные размеры макромолекулярных клубков. Это связано с тем, что ПССН относится к сильным полиэлектролитам, а потому в воде за счет сильных электростатических взаимодействий между анионами ($-\text{SO}_3^-$) макромолекулы находятся в сильно набухшем состоянии. Добавка NaCl ведет к резкому уменьшению размеров макромолекулярных клубков ввиду эффекта противоионного связывания Na^+ группами $-\text{SO}_3^-$. Можно ожидать, что уменьшение эффективных размеров макромолекулярных клубков должно вести к уменьшению константы скорости взаимодействия активных радикалов с фрагментами макромолекулы. Это действительно и наблюдается при сопоставлении данных по скоростям процесса деструкции при переходе от водных растворов ПССН к солевым растворам (см. рис. 2 и 3, анализ, естественно, необходимо проводить для $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = \text{const}$). Ориентировочные расчеты показывают, что уменьшение скорости деструкции при переходе от водных к водно-солевым средам нельзя объяснить лишь уменьшением константы скорости распада $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, так как этот эффект не должен обусловить столь значительное изменение скорости реакции. Для полноты анализа нами изучены закономерности процесса деструкции ПССН в воде и в водных растворах NaCl при 50, 60 и 70° С. Обобщенные данные приведены на рис. 4. Здесь $\alpha'(t)$ — число разрывов, приходящихся на 10^5 мономерных звеньев:

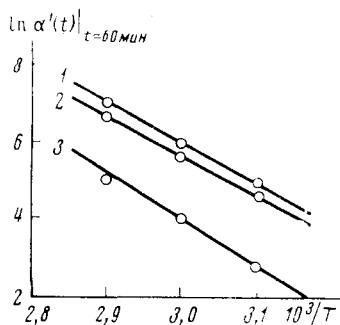


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости деструкции от обратной температуры. $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$, %: 1, 3 — 10; 2 — 5; $[\text{NaCl}]$, %: 1, 2 — 0; 3 — 2,83

$$\alpha'(t) = \frac{m_0 \cdot \alpha(t)}{M_0} 10^5,$$

где m_0 — молекулярная масса ССН. Некоторое различие в кажущихся значениях энергии активации процесса деструкции (это различие составляет $\sim 2,5$ ккал/моль) для растворов ПССН в воде и в 2,83% NaCl связано, по-видимому, с различием в характере электростатических взаимодействий между анионами в объеме макромолекулы в водных и водно-солевых средах⁽⁶⁾. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что анализ кинетических закономерностей процессов деструкции полиэлектролитов в средах с различной ионной силой позволяет вынести определенные суждения и о характере взаимодействия в системе макроион — противоион. Резкое изменение скорости деструктивных процессов с изменением ионной силы необходимо учитывать при синтезе ПССН с нужным молекулярномассовым распределением, поскольку сам процесс синтеза в большинстве случаев является заведомо неизоинным.

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

Поступило
18 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. A. Mock, C. A. Marshall, J. Polym. Sci., v. 17, 591 (1955). ² С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, М.—Л., «Наука», 1965. ³ Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, М., «Высшая школа», 1974. ⁴ Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., т. А10, 1475 (1968). ⁵ Ал. Ал. Берлин, М. А. Хакимджанова и др., Высокомолек. соед., т. А10, 1496 (1968). ⁶ Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, М., «Мир», 1967.