

УДК 678.744-13

КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ
АКРИЛАМИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель

Прогрессирующее увеличение числа работ, посвященных изучению различных аспектов процесса сополимеризации, ставит перед исследователями трудную задачу по сопоставлению и систематизации экспериментальных данных с учетом новейших достижений физики и химии полимеров [1]. Наибольший интерес вызывают так называемые «особые» системы, в которых реакционная способность сомономеров зависит от соотношения сомономеров в начальной смеси и условий проведения процесса сополимеризации. Для таких систем в общем случае неприменимо уравнение Майо — Льюиса [2] и необходимо введение более сложных соотношений для описания процесса сополимеризации. Существенное усложнение сополимеризации может быть обусловлено одной из следующих причин: 1) зависимостью реакционной способности сомономеров от характера звеньев, предшествующих концевому радикалу [3—5], 2) наличием реакций передачи цепи, сопровождающихся разрывом [6, 7], 3) протеканием деполимеризационного процесса [8—10], 4) зависимостью относительной реакционной способности сомономеров с ионогенными группами от ионной силы растворов [11—15] и др. Следует отметить, что из знания кинетики сополимеризации, как правило, не удается однозначно установить, какая из названных причин является определяющей, и для окончательного суждения о причинах, обуславливающих невыполнение классических зависимостей Майо — Льюиса, необходимы сведения о распределении звеньев внутри макромолекул сополимера [1, 3, 10]. Поэтому несомненный интерес представляют исследования, которые подготавливают базу для создания феноменологической теории сополимеризации «особых» систем [16—17].

В данной работе из анализа композиционной неоднородности «особой» системы акриламид — малеиновая кислота делаются выводы о причинах, обуславливающих неприменимость к системе уравнений Майо — Льюиса. Интерес к указанной системе обусловлен главным образом возможностью проведения гомогенной сополимеризации в водном растворе и, кроме того, для этой системы реализуется раздельное полярографическое восстановление компонентов субстрата.

Техника эксперимента

Акриламид (АА) очищали трехкратной перекристаллизацией из бензола и сублимацией в вакууме (при остаточном давлении $< 1 \text{ мм}$); т. пл. 85° .

Малеиновую кислоту (МК) дважды перекристалзовывали из воды, т. пл. $130—131^\circ$.

Малеинат натрия очищали трехкратной перекристаллизацией из воды. О чистоте продукта судили по анализу на металлы.

Инициатор (персульфат аммония) дважды перекристалзовывали из воды. В работе использовали бидистиллят с $\text{pH} = 7.0$. Концентрация инициатора в различных опытах варьировалась от 0,05 до 0,5% (от веса сомономеров). Сополимериза-

цию проводили в 5%-ном водном растворе при 70° в среде азота в цилиндрических сосудах емкостью ~ 130 мл при непрерывном перемешивании раствора. Пробы весом ~ 0,037 г отбирали через специальный кран (подробнее см. [18]).

Отобранные пробы, количество которых в различных опытах колебалось от 25 до 50, взвешивали на аналитических весах и к ним приливали 10 мл фона (цитратно-фосфатный буферный раствор с pH = 2,2). Полярограммы снимали при 25° на венгерском полярографе ОН 101. Катод — ртутный капельный, анод — насыщенный каломельный, характеристика капилляра $m^2/t^{1/2} = 2,49 \text{ м}^2/\text{сек}^{-1/2}$. Перед снятием полярограмм исследуемый раствор освобождали от кислорода продуванием электролитическим водородом в течение 10 мин. Некоторые типичные полярограммы приведены на рис. 1. Потенциалы полу涓и MK на указанном буфере — 0,80 в, а AA — 1,46 в, что позволяло производить разделное восстановление сомономеров в одной пробе. Концентрации AA и MK определяли по калибровочным кривым (рис. 2), причем калибровочная кривая для AA построена по производным полярограммам, а для MK — по обычным полярограммам [19].

Препартивное фракционирование сополимеров AA — MK проводили по методу ступенчатого фракционирования [20]. Растворитель — вода, в качестве «жестких» осадителей использовали ацетон, метиловый спирт, диоксан; в качестве более «мягких» осадителей служили смеси растворитель — осадитель. Количество выделенных фракций для различных сополимеров AA — MK колебалось от 37 до 59. Высущенные до постоянного веса навески фракций сополимеров ~ 0,2 г растворяли в воде (концентрация сополимера 0,003 г/мл), затем оттитровывали водным раствором KOH и по найденному кислотному числу определяли содержание MK во фракции. Для сопоставления данных о составе, полученных с помощью полярографического анализа, с данными, полученными прямым титрованием, сополимер (состав которого был известен из кинетических кривых) осаждали избытком ацетона и по кислотному числу определяли содержание MK в нем. Во всех случаях наблюдалось хорошее соответствие данных, полученных двумя различными методами. Анализ на металлы проводили сжиганием навески в муфельной печи в среде серной кислоты. Измерение pH проведено на приборе ЛПУ-01.

Данные эксперимента. Обсуждение результатов

Как отмечалось ранее [18], для изучения кинетики процесса сополимеризации метод отбора проб имеет ряд преимуществ по сравнению с ампульной методикой, так

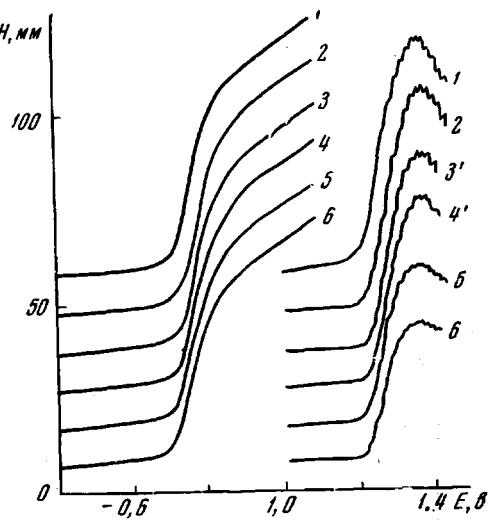


Рис. 1. Некоторые полярограммы малеиновой кислоты (интегральные кривые 1—6) и акриламида (дифференциальные кривые 1'—6'), снятые в процессе сополимеризации. Полярограммы 1—6 сняты при чувствительности $1 \cdot 10^{-7} \text{ а/мм}$, а 1'—6' при чувствительности $6 \cdot 10^{-8} \text{ а/мм}$. Состав субстрата — 7 : 3 (AA : MK), концентрация инициатора 0,2 вес. %:

1 и 1' — исходная смесь сомономеров с $m_1 = 0,0373 \text{ г}$, 2 и 2' — через 9 мин. с $m_2 = 0,0364 \text{ г}$, 3 и 3' — через 18 мин. с $m_3 = 0,0377 \text{ г}$, 4 и 4' — через 21 мин. с $m_4 = 0,0388 \text{ г}$, 5 и 5' — через 30 мин. с $m_5 = 0,0396 \text{ г}$, 6 и 6' — через 42 мин. с $m_6 = 0,0385 \text{ г}$

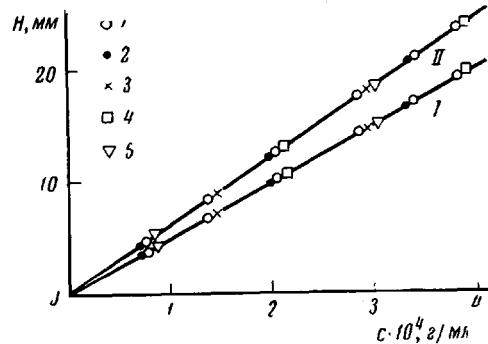


Рис. 2. Калибровочные кривые для AA (I) и MK (II): I — по производным полярограммам при чувствительности $2 \cdot 10^{-7} \text{ а/мм}$; II — по обычным полярограммам при чувствительности $8 \cdot 10^{-7} \text{ а/мм}$:

I — исходная смесь без добавок; 2 — в присутствии переосажденного полиакриламида (5-кратный избыток полимера по отношению к исходной смеси мономеров); 3 — в присутствии переосажденного сополимера AA с MK (4 : 1) (5-кратный избыток сополимера по отношению к исходной смеси мономеров); 4 — в присутствии 0,5 вес.% инициатора персульфат аммония; 5 — в присутствии избытка второго компонента (для MK 15-кратный избыток, а для AA — 9-кратный избыток)

как в последнем случае зачастую не обеспечивается полная идентичность условий процесса и, как следствие этого, среднеквадратичная ошибка в определении конверсии ϕ в методе проб значительно меньше. Особенно перспективно использование метода проб при изучении кинетики процесса в среде растворителя, так как в данном случае легко осуществляется отбор проб и при высоких степенях превращения. Использование методики отбора проб при изучении кинетики сополимеризации в системе АА — МК в 3-, 5- и 10%-ном водных растворах обеспечивало хорошую воспроизводимость данных, среднеквадратичная ошибка в определении ϕ

в параллельных опытах составляла менее 3%. При определении концентрации мономеров в реакционном сосуде наиболее удобно приводить веса всех проб к одной и той же величине, например к весу первой пробы. Покажем это на примере. На рис. 1 приведен ряд кинетических полярографических кривых, снятых в процессе сополимеризации для одного и того же состава субстрата. Пусть $m_1, m_2, m_3, \dots, m_i \dots \dots, m_k$ — веса выбранных проб и $h_1, h_2, h_3, \dots, h_i, \dots \dots, h_k$ — высоты полярограмм, соответствующих этим пробам. Если выполняется условие $m_{\max} / 1,2 \leq m_i \leq m_{\min} / 0,8$, где m_{\max} и m_{\min} — максимальная и минимальная пробы, то с большой точностью можно принять равными объемы всех фоновых растворов с пробами и в этом случае при вычислении концентрации мономера по данным градирочного графика (рис. 2) вместо h_i подставляется величина $(h_i)_{\text{ист}} = h_i \frac{m_1}{m_i}$.

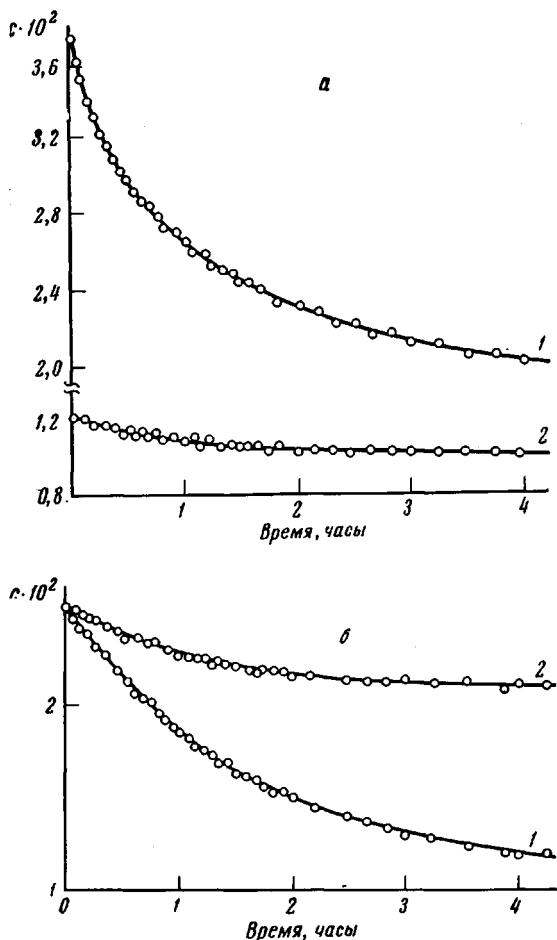


Рис. 3. Кинетические кривые процесса сополимеризации АА (1) с МК (2):

a — для состава субстрата 3 : 1; концентрация инициатора 0,2 вес.%, *b* — для состава субстрата 1 : 1, концентрация инициатора 0,2 вес.%

ми концентрациями, чем мы и руководствовались в дальнейшем. Переход к мольным концентрациям осуществляется с помощью простых пересчетов.

После вычисления $(h_i)_{\text{ист}}$ строили кинетические кривые $c_1(t)$ и $c_2(t)$, где c_1 и c_2 — концентрации соответственно АА и МК. Отметим, что среднеквадратичная ошибка в определении АА в наших опытах не превышала 3%, для МК она составляла ~ 2% [19]. На рис. 3 приведены некоторые из кинетических кривых. Как показано ранее, из анализа зависимостей $c_1(t)$ и $c_2(t)$ можно получить сведения о валовой скорости процесса сополимеризации и о композиционной неоднородности в системе на разных стадиях процесса [21, 22]. В указанных работах приведены и мето-

дики обработки кинетических кривых, позволяющие непосредственно перейти к построению интегральных и дифференциальных кривых композиционной неоднородности (ИКРС и ДКРС; см. рис. 4 и 5). Здесь α — содержание МК в сополимере, X_i — интегральная весовая

$$\text{доля. } X_i = \sum_{k=1}^n w_k, \quad \text{где } w_k =$$

весовая доля фракций с содержанием МК, равным α . Для построения ИКРС по данным фракционирования фракции располагали в ряд по возрастанию α , вычисляли X_i фракций и строили зависимость X_i от α . Следует отметить, что параметр α по ходу фракционирования изменялся неоднозначно, что и понятно, так как фракционирование осуществляли одновременно по двум факторам — по молекулярному весу и по α [23]. Интегральные и дифференциальные кривые композиционной неоднородности нормированы к единице.

Сопоставим данные о ИКРС и ДКРС для субстратов различного состава. Для систем, подчиняющихся уравнению Майо — Льюиса, кривые композиционной неоднородности можно построить, если известны константы copolymerизации r_1 и r_2 [24—26]. ИКРС могут быть подсчитаны и для ряда более сложных систем, но в этом случае расчеты существенное усложняются и к тому же необходима предварительная информация о характерных особенностях сополимеризации, обусловливающих отклонение системы от «классических» зависимостей Майо — Льюиса, а это достижимо далеко не для всех систем. Для получения теоретических ИКРС воспользуемся тем, что в условиях опыта МК не способна к гомополимеризации, а поэтому для системы АА — МК $r_2 = 0$ [22] и, как показано в работе [27], для системы АА — МК $r_2 = 0$ и при использовании менее полярного растворителя — диметилформамида. На рис. 6 приведены некоторые расчетные ИКРС, полученные по методу Скейста для заданных значений r_1 , а на рис. 7 приведены ДКРС, полученные графическим дифференцированием интеграль-

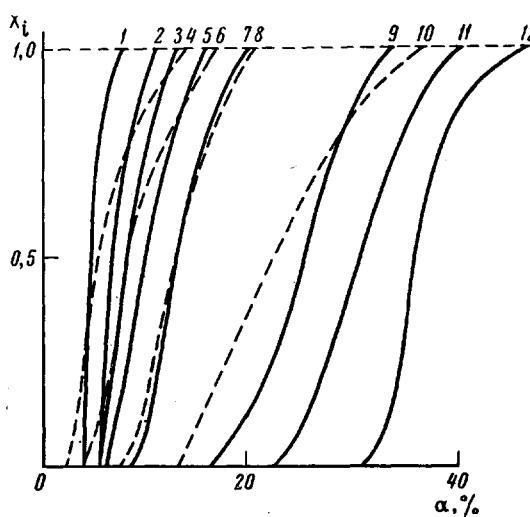


Рис. 4. Интегральные кривые распределения по составу

Составы субстрата АА — малеината натрия: 1 — 4 : 1, $\psi = 0,44$; 4 — 4 : 1, $\psi = 0,82$; АА — МК: 2 — 9 : 1, $\psi = 0,59$, 3 — 4 : 1, $\psi = 0,74$, 5 — 3 : 1, $\psi = 0,40$, 6 — 4 : 1, $\psi = 0,85$, 7 — 3 : 2, $\psi = 0,36$, 8 — 3 : 2, $\psi = 0,71$; 9 — 1 : 1, $\psi = 0,35$, 10 — 1 : 1, $\psi = 0,43$; 11 — 2 : 3, $\psi = 0,34$, 12 — 3 : 7, $\psi = 0,28$. Сплошные линии — по данным полиграфического анализа, пунктирные линии — по данным фракционирования

$\Delta X / \Delta \alpha$

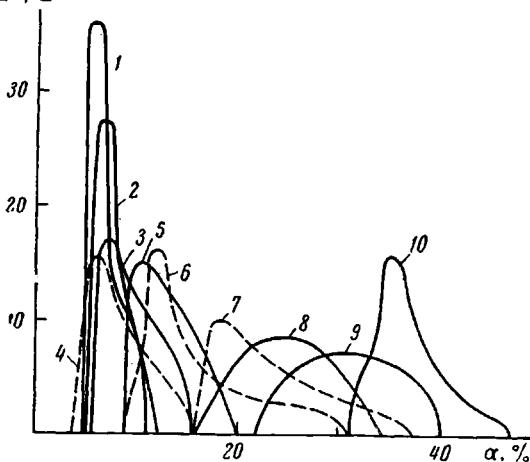


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения по составу

Составы субстрата АА — МК: 1 — 9 : 1, 2 — 4 : 1, 3 — 3 : 1, 4 — 4 : 1, 5 — 3 : 2, 6 — 6,5 : 3,5, 7 — 1 : 1, 8 — 1 : 1, 9 — 4 : 6, 10 — 3 : 7. Сплошные линии — по данным полиграфического анализа, пунктирные линии — по данным фракционирования

ных кривых. Отметим, что аналогичные кривые композиционной неоднородности получаются и для случая $r_2 \neq 0$ ($r_2 < 1$ и $r_1 > 1$) [17, 25].

Некоторое несоответствие по форме экспериментальных и теоретических кривых композиционной неоднородности (что особенно наглядно при сопоставлении ИКРС, рис. 5 и 7) может быть отнесено за счет небольших флюктуационных изменений в значениях относительных активностей сомономеров по ходу процесса сополимеризации. Указанное различие наблюдалось и для других систем, например для системы метилметакрилат — метакриловая кислота с добавкой ионизирующего растворителя — диметилформамида [28, 29]. Более существенным различием является несоответствие между теоретическими и экспериментальными кривыми композиционной неоднородности для субстратов различного состава (ср. рис. 4, 5 и 6, 7). Легко показать, что это несоответствие нельзя объяснить различием в значениях ψ для систем с различным составом субстрата. Методом подбора можно доказать, что экспериментальные ИКРС и ДКРС для всех составов субстрата нельзя описать одной комбинацией значений констант сополимеризации r_1 и r_2 (качественно это можно проиллюстрировать из анализа теоретических кривых рис. 7). Различие между теоретическими и экспериментальными кривыми композиционной неоднородности можно существенно уменьшить введением дополнительных констант сополимеризации (r'_1 и r'_2), которые учитывают влияние «предпоследних» звеньев [1, 4, 5], но такое формальное усложнение системы не раскрывает физическую сущность наблюдаемой аномалии. Для объяснения указанных фактов обратимся к уравнению Майо — Льюиса [2]:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1 (M_1 r_2 + M_2)}{M_2 (M_2 r_2 + M_1)}, \quad (1)$$

$$M_1 + M_2 = 1.$$

Здесь M_1 и M_2 — мольные концентрации 1-го и 2-го мономеров, dM_1 / dM_2 — характеризует состав сополимера.

Экспериментальные ИКРС построены с использованием весовых концентраций, и поэтому для перехода от мольных концентраций к весовым в уравнение (1) подставляем

$$M_1 = \frac{c_1/A}{c_1/A + c_2/B} \quad \text{и} \quad M_2 = \frac{c_2/B}{c_1/A + c_2/B},$$

где A и B — молекулярные веса соответственно АА и МК. После преобразований уравнение (1) запишем в виде

$$\frac{A}{B} \frac{\beta^2}{\gamma} r_2 - r_1 = \beta \left(\frac{A}{B} - \frac{1}{\gamma} \right), \quad (2)$$

где $\gamma = \frac{dc_2}{dc_1}$; $\frac{c_2}{c_1} = \beta$, т. е. β и γ — безразмерные параметры.

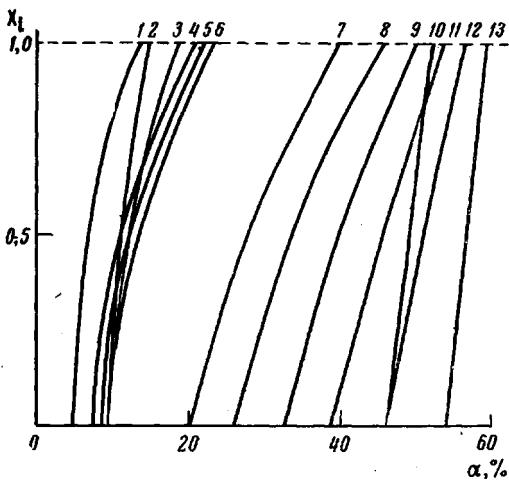


Рис. 6. Интегральные кривые распределения по составу, рассчитанные по видоизмененному уравнению Скейста (для весовых концентраций) для $\Delta\psi_1 = 0,01$.

Составы субстрата АА — МК: 1 — 9 : 1 ($\psi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 2 — 4 : 1 ($\psi_1 = 0,45$, $r_1 = 2,2$); 3 — 4 : 1 ($\psi_1 = 0,60$, $r_1 = 2,2$); 4 — 4 : 1 ($\psi_1 = 0,72$, $r_1 = 3,0$); 5 — 4 : 1 ($\psi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,5$); 6 — 4 : 1 ($\psi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 7 — 3 : 2 ($\psi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 8 — 1 : 1 ($\psi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 9 — 2 : 3 ($\psi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 10 — 1 : 4 ($\psi_1 = 0,45$, $r_1 = 2,2$); 11 — 3 : 7 ($\psi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 12 — 1 : 4 ($\psi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 13 — 1 : 9 ($\psi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); ψ_1 — конверсия по АА

вает физическую сущность наблюдаемой аномалии. Для объяснения указанных фактов обратимся к уравнению Майо — Льюиса [2]:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1 (M_1 r_2 + M_2)}{M_2 (M_2 r_2 + M_1)}, \quad (1)$$

$$M_1 + M_2 = 1.$$

Здесь M_1 и M_2 — мольные концентрации 1-го и 2-го мономеров, dM_1 / dM_2 — характеризует состав сополимера.

Экспериментальные ИКРС построены с использованием весовых концентраций, и поэтому для перехода от мольных концентраций к весовым в уравнение (1) подставляем

$$M_1 = \frac{c_1/A}{c_1/A + c_2/B} \quad \text{и} \quad M_2 = \frac{c_2/B}{c_1/A + c_2/B},$$

где A и B — молекулярные веса соответственно АА и МК. После преобразований уравнение (1) запишем в виде

$$\frac{A}{B} \frac{\beta^2}{\gamma} r_2 - r_1 = \beta \left(\frac{A}{B} - \frac{1}{\gamma} \right), \quad (2)$$

где $\gamma = \frac{dc_2}{dc_1}$; $\frac{c_2}{c_1} = \beta$, т. е. β и γ — безразмерные параметры.

Для систем, подчиняющихся уравнению Майо — Льюиса, зависимость $\beta(A/B - 1/\gamma)$ от β^2/γ прямолинейна, отрезок по оси ординат равен $-r_1$, тангенс угла наклона $\frac{A}{B}r_2$. Отклонение зависимости $\beta(A/B - 1/\gamma)$ от β^2/γ от прямолинейной для одного и того же состава субстрата при различных значениях ϕ свидетельствует об изменении реакционной способности сополимеров по ходу процесса сополимеризации, в то время как нелинейность $\beta(A/B - 1/\gamma)$ от β^2/γ для различных составов субстрата будет свидетельствовать о зависимости реакционной способности сомономеров от состава субстрата. Следует отметить, что такому подходу к изучению относительной реакционной способности сомономеров не уделялось должного внимания главным образом по двум причинам: 1) исследователи, как правило, ограничивались сопоставлением состава субстрата и сополимера для некоторых значений ϕ и не анализировали зависимость $c_1(t)$ и $c_2(t)$ (см. рис. 3) [1, 17] и 2) исследованию подвергались главным образом системы, подчиняющиеся уравнению (1). Из рис. 8 видно, что зависимость $\beta(A/B - 1/\gamma)$ от β^2/γ явно нелинейна как для различных составов субстрата, так и для систем с определенным составом субстрата, что лишь подтверждает соображение о невозможности описания процесса сополимеризации в системе АА — МК с помощью фиксированных значений r_1 и r_2 .

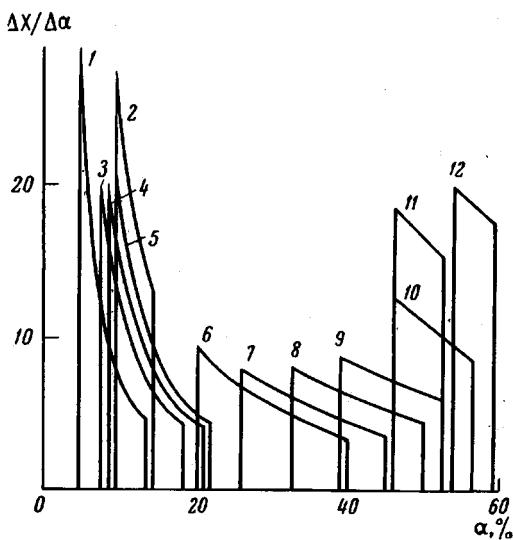


Рис. 7. Дифференциальные кривые распределения по составу.

Составы субстрата АА — МК: 1 — 9 : 1 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 7 — 1 : 1 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 8 — 2 : 3 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 3,0$); 4 — 4 : 1 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,5$); 5 — 4 : 1 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 6 — 3 : 2 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$), 7 — 1 : 1 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 8 — 2 : 3 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 9 — 3 : 7 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 10 — 1 : 4 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$); 11 — 1 : 4 ($\phi_1 = 0,45$, $r_1 = 2,2$); 12 — 1 : 9 ($\phi_1 = 0,72$, $r_1 = 2,2$)

Составы субстрата АА — МК с определенным составом субстрата, что лишь подтверждает соображение о невозможности описания процесса сополимеризации в системе АА — МК с помощью фиксированных значений r_1 и r_2 .

$(dc_1/dc_2)t_i$: определяли из отношений тангенсов углов наклона для кривых $c_1(t)$ и $c_2(t)$ в момент времени t_i . К аналогичным выводам можно прийти и при попытке найти соответствие между составом субстрата и составом сополимера (по данным рис. 3 для $\phi > 10\%$) при использовании вместо уравнения (2) интегрального соотношения Майо — Льюиса [17]. Как было отмечено ранее, изменение композиционной неоднородности по мере увеличения содержания МК в субстрате не согласуется с теоретическими ИКРС и ДКРС и также свидетельствует о невозможности описания сополимеризации системы АА — МК с помощью фиксированных значений r_1 и r_2 .

могности описания сополимеризации системы АА — МК с помощью фиксированных значений r_1 и r_2 . Некоторое различие ИКРС по данным прерывистого фракционирования и с помощью полярографического анализа

может быть объяснено различием в значениях ψ , так как по мере увеличения ψ ИКРС и ДКРС несколько размываются и смещаются вправо (см. рис. 6, 7).

Переходим к рассмотрению причин, обусловливающих отклонение системы от классических соотношений (1) и (2). Данные зависимости pH растворов сомономеров от α свидетельствуют о заметном увеличении ионной силы растворов с повышением содержания МК в субстрате, что в первую очередь обусловлено высокими значениями констант диссоциации МК ($K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-7}$)

| α | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 70 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH | 6,46 | 1,84 | 1,64 | 1,58 | 1,52 | 1,50 | 1,46 |

Как известно, эффективная ионная сила растворов полиэлектролитов

$$I_{\text{эфф}} = I_1 + I_2 = \sum_{k=1}^l \lambda_i c_i q_i^2 + \sum_{k=1}^m \lambda_k' c_k' (q_k')^2,$$

где λ_i и λ_k' — эффективная степень ионизации соответственно низкомолекулярного электролита и ионогенных групп сополимера, c_i и c_k' — концентрация ионогенных групп низкомолекулярного электролита с зарядом q_i и ионогенных групп полимера с зарядом q_k' . При сополимеризации роль звеньев МК двояка. В цепи макромолекулы они образуют ионогенную группу, в то время как в мономерном состоянии они выступают в роли «ионной щубы», уменьшающей электростатическое взаимодействие внутри макромолекулы сополимера. Влияние pH на относительную активность АА и МК в процессе сополимеризации иллюстрирует рис. 9. Постоянство pH растворов достигали добавлением фосфорной кислоты. Активность второго мономера — акриламида в процессе полимеризации и сополимеризации существенно зависит от pH среды [30] и поэтому для системы АА — МК невозможно установление однозначной количественной связи

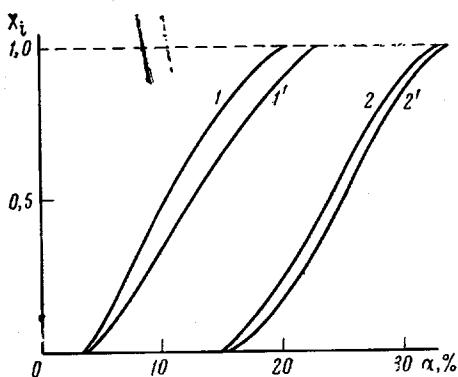


Рис. 9. Интегральные кривые распределения по составу с добавкой H_3PO_4 и без нее.

Составы субстратов АА — МК: 1 ($\phi = 0,60$) и 1' ($\phi = 0,56$) — 7 : 3; 2 ($\phi = 0,50$) и 2' ($\phi = 0,39$) — 1 : 1; 1 и 2 — с добавкой H_3PO_4 при pH = 1,4; 1' и 2' — без добавки H_3PO_4 (1' при pH = 1,64, 2' при pH = 1,50)

зависимости относительной реакционной способности сомономеров от pH. Хотя H_3PO_4 обладает наименьшей гидролизующей способностью по сравнению с другими кислотами [31], тем не менее в условиях эксперимента не исключен частичный гидролиз АА и поликариламида, что, без сомнения, должно отразиться на реакционной способности амидных звеньев в ходе сополимеризации. Все это в конечном итоге и обуславливает нелинейность в зависимости $\beta(A/B - 1/\gamma)$ от β^2/γ для субстратов различного состава. Нелинейность $\beta\left(\frac{A}{B} - \frac{1}{\gamma}\right)$ от β^2/γ для определенных составов

субстрата может быть объяснена изменением $I_{\text{эфф}}$ по ходу процесса сополимеризации, так как в общем случае можно считать $\lambda_i \neq \lambda_k'$ ($\lambda_i > \lambda_k'$) [32, 33]. Последнее обстоятельство означает появление спектра констант сополимеризации, т. е. $r_1 \neq \text{const}$ и $r_2 \neq \text{const}$ и $r_1 = r_1(t)$, $r_2 = r_2(t)$, что и обуславливает несоответствие теоретических и экспериментальных ИКРС. Для более наглядной иллюстрации на рис. 10 приведены данные для субстрата 65 : 35 АА — МК в 5%-ном и 10%-ном растворах. Большую полидисперсность по составу и некоторое смещение вправо ИКРС

для 10%-ных растворов по сравнению с 5%-ными растворами можно отнести за счет более существенных изменений эффективной ионной силы по ходу процесса сополимеризации для 10%-ных растворов. Таким образом, экспериментальные ИКРС являются усредненными кривыми, которые получаются в результате суперпозиции процессов, в которых относительные активности сомономеров изменяются в определенных интервалах. В соответствии со сказанным, ошибочными являются попытки описать процесс сополимеризации мономеров с ионогенными группами с помощью фиксированных значений r_1 и r_2 для систем, где непостоянна $I_{\text{эфф}}$, как это имело место в работе [34]. Для более наглядной иллюстрации на рис. 4 приведены ИКРС для системы АА — малеинат натрия. Константы диссоциации малеината натрия выше, чем у МК, и поэтому ИКРС для системы АА — малеинат натрия смешены несколько влево по сравнению с системой АА — МК. К тому же система АА — малеинат натрия обладает меньшей композиционной неоднородностью, чем система АА — МК, что согласуется с общепринятым положением о зависимости реакционной способности мономеров от степени ионизации [35].

Обобщая сказанное, можно отметить большую перспективность анализа композиционной неоднородности для систем, которые не подчиняются классическим зависимостям Майо — Льюиса. Анализируя ИКРС и ДКРС, можно получить количественные данные не только о композиционной неоднородности образца, но и сведения о ряде особенностей реакций сополимеризации и о причинах, обусловливающих отклонение системы от классической. Вместе с тем всегда необходимо иметь в виду, что существуют несколько различных реакций, которые могут обусловить отклонение системы от классической, и зачастую нельзя однозначно установить, какая из этих причин является определяющей.

Авторы выражают глубокую признательность Е. В. Кузнецовой за проявленный интерес к работе.

Выводы

- Для системы акриламид — малеиновая кислота построены кривые композиционной неоднородности для различных составов субстрата; экспериментальные данные получены с помощью препаративного фракционирования и полярографического анализа.

- Из сопоставления экспериментальных кривых композиционной неоднородности с теоретическими (получены по методу Скейста для ряда значений констант сополимеризации) сделан вывод о невозможности описания композиционной неоднородности сополимеров акриламида с малеиновой кислотой с помощью фиксированных значений r_1 и r_2 .

- Нелинейность зависимости $\beta(A/V - 1/\gamma)$ от β^2/γ для определенных составов субстрата и для субстратов различного состава объяснена зависимостью относительной реакционной способности сомономеров от эффективной ионной силы растворов, изменяющейся в ходе сополимеризации (процесс сополимеризации — неизоионный).

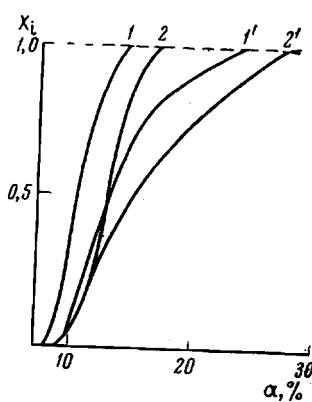


Рис. 10. Интегральные кривые распределения по составу для 5%-ных растворов при $\text{pH} = 1,58$ (1 и 1') и 10%-ных растворов при $\text{pH} = 1,42$ (2 и 2').

Состав субстрата АА : МК = 65 : 35. 1 ($\phi = 0,60$) и 2 ($\phi = 0,33$) — по данным полярографического анализа, 1' ($\phi = 0,71$) и 2' ($\phi = 0,71$) — по данным фракционирования

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Ham, *Copolymerisation*, New York, London, Sidney, 1964.
2. F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1594, 1944.
3. M. Berger, J. Kuntz, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1687, 1964.
4. G. Ham, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3633, 1964.
5. G. Ham, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 1854, 1965.
6. О. А. Плечова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколов, *Докл. АН СССР*, **166**, 905, 1966.
7. Н. С. Ениколов, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, *Успехи химии*, **35**, 714, 1966.
8. W. G. Barb, *J. Polymer Sci.*, **10**, 49, 1953.
9. C. Walling, *J. Polymer Sci.*, **16**, 315, 1955.
10. А. А. Дургариан, *Высокомолек. соед.*, **8**, 790, 1966.
11. S. H. Pinneg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4221, 1953.
12. Ю. Д. Семчиков, *Диссертация*, 1964.
13. А. А. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славицкая, *Докл. АН СССР*, **145**, 822, 1962.
14. J. Ulbricht, H. Negtta, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **16**, 331, 1965.
15. H. Negtta, J. Ulbricht, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **16**, 387, 1965.
16. С. Я. Френкель, *Введение в статистическую теорию полимеризации*, изд-во «Наука», 1965.
17. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженинс, П. Оньюн, *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений*, Изд-во иностр. лит., 1961.
18. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, *Тр. Казанского химико-технологического института*, 1967, вып. 35, 328.
19. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, А. В. Душечкин, Е. В. Кузнецов, *Ж. аналитич. химии*, **22**, 1272, 1967.
20. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, *Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений*, Изд-во АН СССР, 1963.
21. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, *Тр. Казанского химико-технологического института*, 1967, вып. 35, 332.
22. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, **B9**, 251, 1967.
23. *Методы исследования полимеров*, Сб. под редакцией П. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961.
24. I. Skeist, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1781, 1946.
25. I. H. Spinner, B. S. Lu, W. F. Graydon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2198, 1955.
26. Л. М. Гиндина, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, *Ж. физ. химии*, **21**, 1269, 1947.
27. М. Сэйси, Н. Хироси, *J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan*, **24**, 467, 1966.
28. В. А. Мягченков, *Диссертация*, 1966.
29. В. А. Мягченков, И. Б. Мясникова, И. Г. Федорова, *Тр. Казанского химико-технологического ин-та*, 1965, вып. 34, 329.
30. D. I. Currie, F. S. Dainton, W. S. Watt, *Polymer*, **6**, 451, 1965.
31. Фун Синь-то, Тё Щу-коу, *Химия и технол. полимеров*, 1959, № 9, 80.
32. Р. Робинсон, Р. Стокс, *Растворы электролитов*, Изд-во иностр. лит., 1963.
33. В. П. Барабанов, *Диссертация*, 1963.
34. В. Е. Ложкин, *Диссертация*, 1964.
35. R. Kerber, *Makromolek. Chem.*, **96**, 36, 1966.

COMPOSITION INHOMOGENEITY OF COPOLYMERS OF ACRYLAMIDE WITH MALEIC ACID

V. A. Myagchenkov, V. F. Kurenkov, S. Ya. Frenkel

Summary

For copolymerism of acrylamide (AA) and maleic acid (MA) integral (ICCD) and differential (DCCD) curves of composition inhomogeneity using data of polarographic analysis and preparative fractionation have been drawn. Copolymerization is carried out in 5% aqueous solutions, in some systems constant pH value is maintained by addition of H_3PO_4 . Comparison of experimental ICCD and DCCD with theoretical ones obtained by Skeist's method for some copolymerization constants r_1 and r_2 and conversions ψ demonstrates impossibility to describe the composition inhomogeneity in terms of fixed values of r_1 and r_2 . Nonlinear dependence of $\beta(A/B - 1/\gamma)$ on β^2/γ is accounted for dependence of comonomers reactivity on effective ionic strength of the solutions (copolymerization is not isoinionic reaction).