

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 8

УДК 66.095.26:678.744-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА С ЦИТРАКОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

*B. A. Мягченков, B. F. Куренков, E. B. Кузнецов,
C. Я. Френкель*

Существующие методы сопоставления относительной активности мономеров основаны на количественной оценке констант сополимеризации и применимы к системам, где реакционная способность сомономеров не меняется при изменении состава субстрата (ν) и степени конверсии (ϕ) [1]. В случае «аномальных» процессов (для которых неприложимо уравнение Майо — Льюиса [2]) для характеристики сополимерной системы вместо средних составов для фиксированных ψ и ν необходимо введение параметров, которые дают большую информацию о системе. Такую более полную характеристику могут обеспечить интегральные кривые распределения по составу (ИКРС) для различных ψ и ν [3]. ИКРС можно построить двумя различными способами: 1) анализируя по составу фракции сополимерного образца, причем сам выбор метода фракционирования и используемые системы растворитель — осадитель должны обеспечивать эффективное разделение образца на фракции, достаточно однородные по химическому составу [4, 5]; 2) обработкой кинетических кривых расхода сомономеров [6].

В данной статье информация получена на основании данных полярографического метода; техника эксперимента и методика обработки данных описаны ранее [3, 7]. В дополнение отметим, что E_{v} цитраконовой кислоты — 0,8 в, а E_{v} акриламида — 1,3 в в цитратно-фосфатном буферном растворе с $\text{pH} = 2,2$. Концентрации остаточных мономеров определяли полярографически, причем количественный анализ акриламида и цитраконовой кислоты осуществляли в одной пробе, так как большая разность в потенциалах полу волн компонентов обеспечивала хорошо контролируемое раздельное восстановление [7]. Сополимеризацию проводили в 5%-ных водных растворах при 70° в атмосфере азота. Исходные мономеры перед сополимеризацией многократно перекристаллизовывали; акриламид — т. пл. 85° , цитраконовая кислота — т. пл. 91° . Персульфат аммония перекристаллизовывали из дважды перегнанной воды.

Уравнение Майо — Льюиса обычно записывается в мольных концентрациях, однако во многих случаях для сопоставления теоретических и экспериментальных данных наиболее удобны весовые концентрации. Если $c_A(t)$ и $c_B(t)$ — объемно-весовые концентрации в реакционной зоне мономеров А и В, а $dc_A = c_A(t) - c_A(t + dt)$ и $dc_B = c_B(t) - c_B(t + dt)$, то естественно, что $a_A = \frac{dc_A}{dc_A + dc_B}$ характеризует весовое содержание компонента А в сополимере в период времени от t до $t + dt$ ($a_B = 1 - a_A$).

Если dt достаточно мало, то, подсчитав состав и вес фракций $q = dc_A + dc_B$, нетрудно перейти к ИКРС [6] (в весовых концентрациях), причем обработка данных эксперимента для построения ИКРС в весовых концентрациях менее трудоемка, чем построение ИКРС в мольных концентрациях [8]. Для примера на рис. 1 приведены кривые расхода сомономеров для фиксированного состава субстрата. Уравнение Майо — Льюиса в ве-

совых концентрациях наиболее удобно записать в следующем виде:

$$\frac{A}{B} \cdot \frac{\beta^2}{\gamma} r_B - r_A = \beta \left(\frac{A}{B} - \frac{1}{\gamma} \right)$$

Здесь A и B — молекулярные веса сомономеров, $\gamma = \frac{dc_B}{dc_A}$, $\beta = \frac{c_B}{c_A}$. Таким образом из графика зависимости $\beta(A/B - 1/\gamma)$ от β^2/γ можно найти

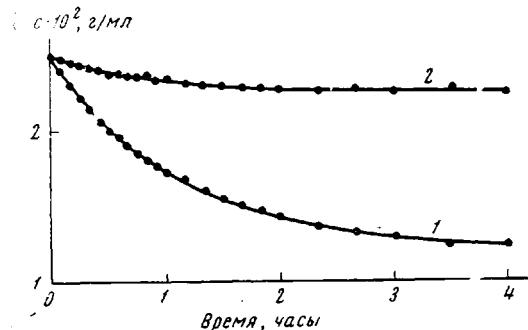


Рис. 1. Кривые расхода мономеров в процессе сополимеризации акриламида (1) с цитраконовой кислотой (2) (1:1)

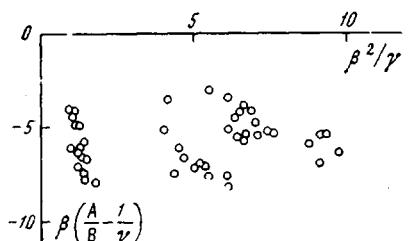


Рис. 2. Зависимость $\beta(A/B - 1/\gamma)$ от β^2/γ

r_A (по отрезку, отсекаемому по оси ординат) и r_B (из тангенса угла наклона прямой). Экспериментальные данные (рис. 2), полученные обработкой кинетических кривых, аналогичных приведенным на рис. 1, для сополимерной системы акриламид — цитраконовая кислота, не укладываются на прямую, и это свидетельствует об «аномальном» характере процесса сополимеризации. Построенные по данным кинетических кривых ИКРС

приведены на рис. 3; там же приведены некоторые теоретические кривые для модельных систем ($r_A = 3$, $r_B = 0$; $r_A = 10$, $r_B = 0$) [13]. Для подтверждения наличия «аномальности» в исследуемой системе были вычислены параметры количественной оценки неоднородности по составу для ряда модельных систем. Как известно [3]:

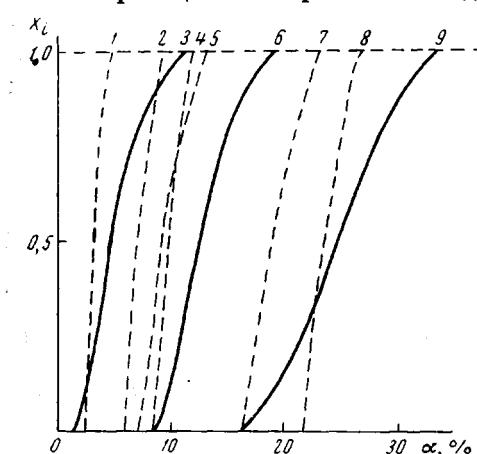


Рис. 3. Интегральные кривые распределения по составу: построенные по экспериментальным данным (сплошные линии) и рассчитанные методом Скейста [13] (пунктирные линии). Составы субстрата акриламид — цитраконовая кислота:

1 — 4 : 1 ($\Phi_A = 0,56$; $r_A = 10,0$); 2 — 3 : 2 ($\Phi_A = 0,39$; $r_A = 10,0$); 3 — 4 : 1 ($\Phi_A = 0,56$); 4 — 1 : 1 ($\Phi_A = 0,35$; $r_A = 10,0$); 5 — 4 : 1 ($\Phi_A = 0,56$; $r_A = 3,0$); 6 — 3 : 2 ($\Phi_A = 0,39$; $r_A = 3,0$); 8 — 1 : 1 ($\Phi_A = 0,35$; $r_A = 3,0$); 9 — 1 : 1 ($\Phi_A = 0,35$); X_i — интегральная весовая доля кислоты в сополимере; a — весовое содержание кислоты в сополимере; Φ_A — конверсия по акриламиду

$$f = \left(\sum_{i=1}^k w_i a_i^2 \middle| \sum_{i=1}^k w_i a_i - \sum_{i=1}^k w_i a_i \right) \sum_{i=1}^k w_i a_i,$$

где w_i — весовая доля фракции состава $a_i + da_i$.

Выбор крайних значений r_A для модельных систем (r_A)_{мин} = = 3 и (r_A)_{макс} = 10 был продиктован стремлением охватить все возможные экспериментальные значения r_A ; из рис. 2 видно, что для системы акриламид — цитраконовая кислота $3 < r_A < 8$. За-

метное превышение f_1 экспериментальных кривых по сравнению с теоретическими является лишним подтверждением аномальности процесса сополимеризации.

Остановимся более подробно на причинах появления аномальности. Общий случай «особых» (аномальных) систем можно формально описать введением спектра констант сополимеризации, т. е. $r_A = r_A(\gamma, \psi)$ и $r_B = r_B(\gamma, \psi)$. Как показано нами ранее на примере сополимеризации в системе акриламид — малениновая кислота [9], $pH = pH(\gamma)$, и уже одна эта причина может обусловить зависимость констант сополимеризации

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \text{ и } r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \text{ от состава субстрата (см. таблицу). Здесь } k_{AA},$$

k_{AB} , k_{BB} , k_{BA} — константы скорости реакций макрорадикалов с концевыми звенями А, А, В, В с мономерными звенями А, В, В и А соответственно. Для системы акриламид — цитраконовая кислота можно полагать $r_B = 0$ и зависимость $r_A = r_A(\gamma)$ появляется в случае: а) $k_{AA} = k_{AA}(\gamma)$, $k_{AB} = \text{const}$; б) $k_{AB} = k_{AB}(\gamma)$, $k_{AA} = \text{const}$; в) $k_{AB} = k_{AB}(\gamma)$, $k_{AA} = k_{AA}(\gamma)$.

К аналогичным выводам можно прийти и в случае $r_B \neq 0$, например $0 \leqslant r_B \leqslant 0,2$ (заведомо некорректно считать $r_B > 0,2$ для сополимеризации в системе акриламид — цитраконовая кислота, что видно хотя бы из анализа констант сополимеризации винильных мономеров с непредельными дикарбоновыми кислотами [1, 10]).

Как показано в работе [11], $k_{AA} = k_{AA}(pH)$ и значит $k_{AA} = k_{AA}(\gamma)$. Можно предполагать, что и $k_{AB} = k_{AB}(pH) = k_{AB}(\gamma)$ и можно считать, что относительная реакционная способность акриламида будет зависеть от состава субстрата, и поэтому сополимеризация не может быть описана в рамках фиксированных значений r_A и r_B .

Одновременно с названной причиной изменение относительной реакционной способности сомономеров может быть вызвано и изменением эффективной ионной силы в процессе сополимеризации [9]. Если n — степень полимеризации (причем из n звеньев n_A — мономерные звенья сорта А и $n_B = n - n_A$), то внутри растущего макрорадикала условия сополимеризации будут изменяться с увеличением n . В нашем случае с увеличением n растет число ионогенных звеньев в макрорадикалах, и эффективная степень ионизации ионогенных групп внутри растущей макромолекулы будет понижаться с увеличением n , так как концентрация противоионов внутри объема макромолекулы будет выше, чем в среднем по раствору [12]. К тому же степень ионизации звеньев А и В внутри макрорадикала будет несколько ниже, чем у ненасыщенных мономерных звеньев А и В. В этом случае необходимым условием появления зависимости $r_A = r_A(\psi)$ является наличие в сополимеризующейся системе ионогенных групп (в нашем случае это звенья цитраконовой кислоты ($k_1 = 5,4 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 7,15 \cdot 10^{-7}$) и способные подвергаться гидролизу звенья акриламида [14]); кроме того, растворитель должен обладать достаточной ионизующей способностью [15]. При сополимеризации акриламида с цитраконовой кислотой в водном растворе необходимые условия выполняются, и аномальность сополимеризации, по-видимому, обусловлена двумя причинами:

Параметры количественной оценки неоднородности по составу для экспериментальных и теоретических ИКРС

Состав субстрата: акриламид: цитраконовая кислота, γ	Степень конверсии по акриламиду, Φ_A	$f_1 \cdot 10^3$	$f_2 \cdot 10^3$	$f_3 \cdot 10^3$
4:1	0,56	0,57	0,29	0,05
3:2	0,39	0,65	0,40	0,07
1:1	0,35	1,73	0,34	0,16

* f_2, f_3 — параметры неоднородности по составу, рассчитанные по теоретическим ИКРС для значений констант сополимеризации $r_A = 3,0$; $r_B = 0$ для f_2 ; $r_A = 10,0$, $r_B = 0$ для f_3 .

1) $r_A = r_A(\gamma)$ и 2) $r_A = r_A(\psi)$. Для прямого подтверждения зависимости $r_A = r_A(\psi)$ можно измерить pH растворов для различных ψ , что явится предметом дальнейших исследований.

Частично появление аномального уширения ИКРС может быть обусловлено возможным образованием комплекса между мономерными единицами (в данной работе этот вопрос особо не изучался), как это имело место в системе фумаровая кислота — акриловая кислота [16, 17], но эта причина не может быть определяющей, так как комплексообразование может обусловить сильную аномалию зависимости $a = a(\gamma)$, но уширение ИКРС за счет возможного комплексообразования не должно быть столь существенным [15].

Выводы

Исследована кинетика сополимеризации акриламида с цитраконовой кислотой в 5%-ных водных растворах для различных составов субстрата.

Из сопоставления экспериментальных и теоретических (для некоторых модельных систем) кривых распределения по составу сделан вывод об «аномальном» характере сополимеризации.

Аномальный характер сополимеризации обусловлен, по-видимому, изменением относительной реакционной способности сомономеров в процессе реакции.

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

Поступила в редакцию
19 VII 1968

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

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. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, Сб. Пром-сть хим. реагентов и особо чистых веществ, ИРЕА, 1968, вып. 12, стр. 167.
4. В. А. Агасандян, Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Высокомолек. соед., **A9**, 2634, 1967.
5. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., **A9**, 18, 1967.
6. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **B9**, 251, 1967.
7. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, А. В. Душечкин, Е. В. Кузнецов, Ж. аналит. хими, **22**, 1272, 1967.
8. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, Труды КХТИ, **36**, 332, 1967.
9. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A10**, 1740, 1968.
10. F. Lewis, J. Young, *J. Polymer Sci.*, **54**, 411, 1961.
11. D. I. Currin, F. S. Dainton, W. S. Watt, *Polymer*, **6**, 451, 1965.
12. В. П. Барабанов, Диссертация, 1964.
13. I. Skeist, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1781, 1946.
14. Фун Синь-то, Тё Щу-коу, *Acta chimica sinica*, **24**, 228, 1958. Химия и технология полимеров, 1959, № 9, 80.
15. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, **37**, 2247, 1968.
16. А. А. Эль Сайд, С. Я. Мирлина, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, **177**, 380, 1967.
17. А. А. Эль Сайд, Диссертация, 1968.

COPOLYMERIZATION OF ACRYLOAMIDE WITH CITRACONIC ACID

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

Summary

Radical copolymerization in system acrylamide-citraconic acid has been studied in 5% aqueous solution at 70°C. Composition distribution curves have been obtained basing on data of rates of the comonomers uptake. On the basis of the integral curves of composition distribution inference about «anomalous» character of the copolymerization has been made. The latter has been attributed to change of the comonomers reactivity in course of copolymerization due to change in the solution ionic strength.