

**ИЗУЧЕНИЕ ИНКРЕМЕНТОВ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ
СОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА,
МЕТАКРИЛОВОЙ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТ**

B. A. Мягченков, A. K. Вагапова, E. B. Кузнецов

По изучению оптических показателей сополимерных систем сравнительно мало данных, причем имеющийся экспериментальный материал относится, как правило, лишь к выборочным составам сополимеров. В отличие от работы Белло и Гузмана [1], где для ряда сополимерных систем определены инкременты показателя преломления dn/dc в различных растворителях, в данной работе использовали лишь один растворитель, который являлся общим для всех гомополимерных компонентов акриламида (АА) метакриловой кислоты (МАК), акриловой кислоты (АК). В то же время в отличие от системы 2-метил-5-винилпиридин — коричная кислота — кротоновая кислота [2] все мономеры (АА, МАК, АК) образуют гомополимеры, и это существенно увеличивает информацию о сополимерной системе АА — МАК — АК по сравнению с системами, описанными в [2].

Использование интерферометра вместо дифференциального рефрактометра [1] позволило на порядок повысить чувствительность эксперимента и существенно уменьшить минимальную концентрацию полимерной фазы в растворе (в наших опытах $c_{\min} \sim 1 \cdot 10^{-3}$ г/см³). Высокая чувствительность прибора позволила с достаточной точностью оценивать изменения dn/dc в зависимости от состава сополимера при различиях в значениях $dn/dc \sim 10^{-3}$.

Экспериментальная часть

АК и МАК очищали фракционной перегонкой в вакууме; т. кип. для АК 58°/27 мм; n_D^{20} 1,4224; для МАК т. кип. 60°/12 мм; n_D^{20} 1,4314. АА многократно перекристаллизовывали из бензола; т. пл. 84,5°.

Сополимеризацию проводили в ампулах в атмосфере азота при 70° в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,2% от веса сомономеров) в 8%-ном растворе мономеров при **их** различных соотношениях. Сополимеры очищали трехкратным пересаждением ацетоном из водного раствора. Отдельные образцы сополимеров с малым содержанием АА осаждали муравьиной кислотой и промывали сухим этиловым эфиром до нейтральной реакции. В качестве растворителя использовали дважды перегнанную воду, pH 7,0. Кислотное число образцов определяли на основании данных титрования раствором едкого калия. Содержание азота в образцах определяли по микрометоду Дюма. Измерения dn/dc проводили на интерферометре ИТР-2; длина кюветы 40 мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены некоторые данные по зависимости dn/dc от c . Как и следовало ожидать, прямые параллельны оси абсцисс, что свидетельствует о достаточной точности эксперимента и правильном выборе концентрационной области.

На рис. 2 приведены зависимости dn/dc от состава для ряда двойных сополимерных систем. Строгая линейность зависимостей dn/dc от a для всех сополимерных систем подтверждает приложимость к системе аддитивной схемы [3]. Для любых двойных сополимеров в ряду АА — МАК — АК в водной среде маловероятны селективные контакты, которые существенно изменяли бы конформацию макромолекулы при вариации c [4] (косвенно и a). Из данных рис. 2 для инкрементов показателя преломления сополимеров были получены следующие уравнения:

$$\text{Сополимеры АК — МАК } (dn/dc)_\alpha = 0,1368 + a_1 \cdot 0,0162.$$

$$\text{Сополимеры АА — МАК } (dn/dc)_{\alpha_2} = 0,1530 - a_2 \cdot 0,0261.$$

$$\text{Сополимеры АК — АА } (dn/dc)_{\alpha_3} = 0,1368 + a_3 \cdot 0,0423,$$

откуда легко определить концентрацию второго компонента в сополимере a_1 , a_2 , a_3 .

В связи с тем, что правило аддитивности хорошо приложимо для всех трех двойных сополимерных систем АА — МАК, АА — АК, АК — МАК

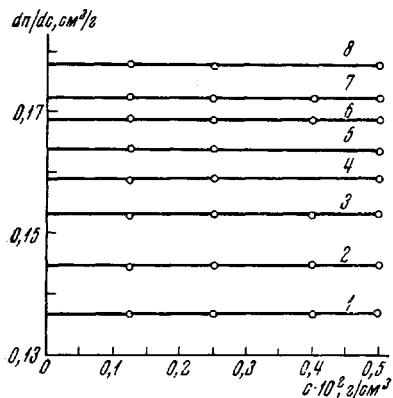


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость dn/dc для образцов сополимеров различного состава:

1 — полиакриловая кислота; 2 — АК — МАК (49,61 : 50,39); 3 — полиметакриловая кислота; 4 — АА — АК (53,68 : 46,32); 5 — АА — АК (65,55 : 34,45); 6 — АА — МАК (63,30 : 36,70); 7 — АА — АК (82,80 : 17,20); 8 — АА — МАК (88,42 : 11,58)

Рис. 2. Зависимость dn/dc от состава сополимера для ряда двухкомпонентных систем АК — МАК (1); АА — МАК (2); АК — АА (3); α — весовое содержание второго компонента в системе

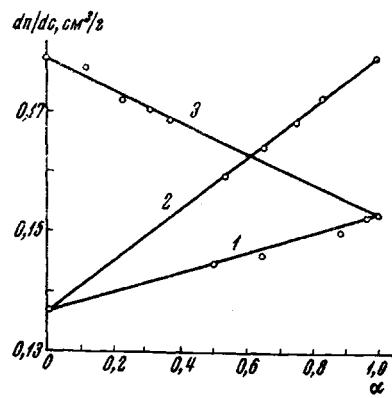


Рис. 2

при самых различных соотношениях компонентов, можно считать это достаточным условием справедливости следующего уравнения:

$$\left(\frac{dn}{dc} \right)_{ABD} = \gamma_A \left(\frac{dn}{dc} \right)_A + \gamma_B \left(\frac{dn}{dc} \right)_B + \gamma_D \left(\frac{dn}{dc} \right)_D, \quad (1)$$

где γ_A , γ_B , γ_D — весовые содержания компонентов А, В, Д. ($A=AA$, $B=MAK$ и $D=AK$) в сополимере; $(dn/dc)_A$, $(dn/dc)_B$, $(dn/dc)_D$ — инкременты преломления соответствующих гомополимерных компонентов А, В, Д.

Действительно, статистический тройной сополимер можно изобразить схематически в виде $\{(A)_{W_A} (B)_{W_B} (D)_{W_D}\} \cdot n$ где n — степень полимеризации, W_A , W_B , W_D — вероятности обнаружения звеньев А, В, Д соответственно в макромолекуле сополимера. Изменение в широком интервале состава сополимера, т. е. существенная вариация W_A , W_B , W_D означает изменение вероятности контактов А — В, А — Д и В — Д в тройном сополимере и при отсутствии сильных селективных взаимодействий между компонентами сополимера:

$$\left(\frac{dn}{dc} \right)_{ABD} = f \left\{ \left(\frac{dn}{dc} \right)_{AB} \cdot \lambda_{AB}, \left(\frac{dn}{dc} \right)_{AD} \cdot \lambda_{AD}, \left(\frac{dn}{dc} \right)_{BD} \cdot \lambda_{BD} \right\}, \quad (2)$$

где λ_{AB} , λ_{AD} , λ_{BD} — относительное число контактов АВ, АД и ВД.

Можно показать, что записанное в неявном виде уравнение (2) аналогично уравнению (1). Следует отметить, что для всех изученных систем молекулярный вес $M > 10^5$ (оценка произведена по методу светорассеяния) и это позволило пренебречь зависимостью инкремента показателя преломления от M , как это доказано в работе [5].

Для экспериментальной проверки уравнения (1) анализировали несколько трехкомпонентных сополимерных систем. Для системы с составом

АА—МАК—АК = 2 : 1 : 2 по данным на азот (7,43%) и кислотность (содержание карбоксильных групп в образце 30,0%) состав сополимера АА—МАК—АК = 0,39 : 0,49 : 0,12 с использованием же данных на азот и по инкременту $(dn/dc)_{\text{авд}} = 0,1623$ получаем АА—МАК—АК = 0,39 : 0,56 : 0,05. Такое полукачественное соответствие данных можно считать удовлетворительным. Более тщательная проверка применимости уравнения (1) нужна для систем с большими различиями в значениях $(dn/dc)_A$, $(dn/dc)_B$, $(dn/dc)_D$, причем желательно повышение точности в измерениях γ_A и γ_B (использование радиоактивных мономеров, количественная оценка γ_A и γ_B с использованием данных по ядерному магнитному резонансу сополимеров и др.).

Выводы

Показано, что для статистических сополимеров акриламид — акриловая кислота (АА — АК) и акриламид — метакриловая кислота (АА — МАК) хорошо приложимо правило аддитивности в отношении инкремента показателя преломления.

Приложение аддитивной схемы проверено также для некоторых тройных сополимеров АА—МАК—АК.

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

Поступила в редакцию
9 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bello, G. M. Guzman. *Europ. Polymer J.*, **2**, 85, 1965.
2. A. K. Вагапова, Н. И. Аввакумова, Е. В. Кузнецов, В. А. Мягченков, Труды КХТИ, 1969.
3. Н. Бенуа, Химия и технология полимеров, 1967, № 11, 83.
4. В. А. Мягченков, Р. М. Айзатуллова, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **B9**, 304, 1967.
5. I. Gecz y, *Acta chim. Acad. Sci. hung.*, **34**, 323, 1962.

УДК 678.01:54:661.728

О РОЛИ NaOH ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИЭТИЛЭПОКСИПРОПИЛАМИНОМ

P. M. Норейка, И. И. Зданович

В последнее время внимание исследователей стала привлекать модификация свойств целлюлозы и ее производных взаимодействием их с *N,N*-дизамещенными эпоксипропиламины [1—3]. Однако механизм этого взаимодействия пока неясен.

Известный способ получения аминопроизводных целлюлозы взаимодействием диэтилэпоксипропиламина (ДЭЭПА) с целлюлозой [1] предусматривает применение щелочной целлюлозы, полученной обработкой хлопкового линта 20%-ным раствором NaOH, в качестве исходного целлюлозного материала. Однако применение 20%-ной щелочи, а также утверждение автора, что природа щелочной целлюлозы, т. е. концентрация применяемого раствора NaOH и степень отжима, лишь незначительно влияет на ход реакции, показались нам не состоятельными. Тем более, что данные, полученные различными авторами [4—6], исследовавшими взаимодействие целлюлозы с различными эпоксидами в присутствии NaOH, свидетельствуют об обратном, т. е. что на ход реакции существенное влияние оказывает концентрация раствора NaOH, применяемого для получения щелочной целлюлозы.