

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 8

УДК 678-13:539

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С МАЛЕИНАТОМ НАТРИЯ

*В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Л. Ф. Антонова,
А. Я. Белобокова*

Сравнительно мало работ посвящено исследованию сополимеров — полиэлектролитов, что, в первую очередь, обусловлено экспериментальными трудностями в проведении направленного фракционирования сополимеров, особенно статистических [1, 2]. В то же время именно для статистических сополимеров наиболее легко достигаются желаемые изменения как кинетической гибкости макромолекулы, так и плотности ионогенных звеньев [3—5]. Дополнительный интерес к вискоизметрическим исследованиям статистических сополимеров акриламида с Na-малеинатом обусловлен тем, что уже в процессе формирования макромолекулы сополимера очень существенна роль полизлектролитного фактора [6].

Экспериментальная часть

Использовали трижды перекристаллизованный из бензола акриламид (АА) с температурой плавления 85°, Na-малеинат анализировали на металл и процентное содержание двойной связи.

Сополимеризацию и полимеризацию АА проводили в атмосфере азота в 10%-ном водном растворе при 70°. Инициатор — персульфат аммония (0,3 вес.%) перед синтезом дважды перекристаллизовывали из воды.

Состав исходной смеси мономеров АА — Na-малеинат — 6 : 4. Перед фракционированием сополимер многократно переосаждали из водных растворов ацетоном и метиловым спиртом. Об отсутствии в образце остаточного количества мономеров судили по результатам анализа на двойные связи по методу Кюнпса. Фракционирование (по методу дробного осаждения) проводили из 1%-ного водного раствора; в качестве осадителей использовали ацетон, метиловый спирт и их смеси с водой. Состав фракций определяли по результатам анализа на металлы. Сжигание навески (~ 0,1 г) проводили в среде H₂SO₄; весовой процент солевого компонента в сополимере *x* определяли по формуле $x = 1,127 \cdot (a / b) \cdot 100\%$, где *a* — вес прокаленного остатка (Na₂SO₄) после сжигания навески; *b* — вес навески сополимера.

Вискоизметрические измерения проводили на вискоизметрах Уббелоде; поправка на кинетическую энергию составляла менее 1% и не учитывалась.

Результаты и их обсуждение

Для оценки формы, размеров, длины статистического сегмента и других параметров макромолекулы полизлектролитов наиболее обоснованным и строгим является такой подход, когда соответствующие характеристики анализируются в системе с постоянной эффективной ионной силой $I = \text{const}$ [4, 7]. Если $I = \text{const}$, $c \neq \text{const}$ (*c* — концентрация полимера), то это одновременно означает, что необходима направленная дозировка низкомолекулярного электролита по мере изменения *c*. Для установления критерия соответствия λ (отношение веса полизлектролита к весу низкомолекулярного электролита, дающего эквивалентный вклад в *I*) необходимы дополнительные довольно сложные опыты [4]. Для сополимеров достижение условия $I = \text{const}$ сопряжено с дополнительными трудностями. В об-

ход указанных трудностей для сополимеров имеет смысл более тщательно исследовать экстремальные случаи, когда $I \rightarrow 0$ и $I \rightarrow \infty$, так как при таком подходе нет необходимости в нахождении параметра λ . Используемые для конкретных систем значения λ во многих случаях трудно обосновать из сопоставления эффективных констант ионизации низкомолекулярного электролита и ионогенных групп в полимере.

Характерной особенностью изученной сополимерной системы является достаточно высокая гибкость последовательности акриламидных звеньев, и в то же время хребет макромолекулы сополимера не является настолько гидрофобным, чтобы обеспечить конформационный переход по мере уменьшения c . Как известно, послед-

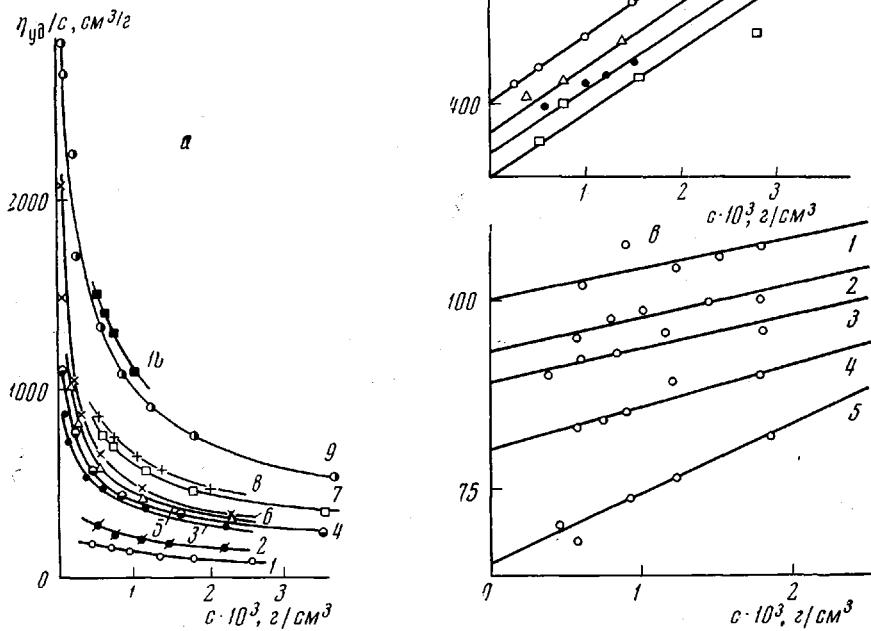


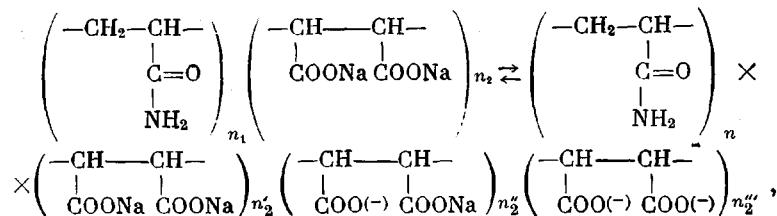
Рис. 1. Зависимость числа вязкости от концентрации:
а — фракции сополимера в чистой воде (цифры у кривых — номера фракций); б — полиакриламид в воде с добавкой NaCl: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 5,8 и 4 — 10; в — фракция 9 сополимера в воде с добавкой NaCl: 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,4 и 5 — 0,5 н. NaCl

нее обстоятельство существенно осложняет вязкостный анализ водных растворов полиметакриловой кислоты [5] и сополимеров метилметакрилата — метакриловой кислоты в смешанном растворителе диметилформамид — вода [8] и, в частности, делает невозможной экстраполяцию η_{sp}/c (число вязкости) к $c = 0$ по уравнению Фуосса. Косвенно это фиксируется по

Значение параметров в обобщенном уравнении Фуосса для фракций статистических сополимеров акриламида с Na-малеинатом

Фракция, №	$\frac{n_2}{n_1 + n_2}$	$A \cdot 10^{-4}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$B \cdot 10^{-4}$, $\text{см}^{3/2}/\text{г}^{1/2}$	B/A , $\text{с}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$	Фракция, №	$\frac{n_2}{n_1 + n_2}$	$A \cdot 10^{-4}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$B \cdot 10^{-4}$, $\text{см}^{3/2}/\text{г}^{1/2}$	B/A , $\text{с}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$
1	0,073	0,04	0,008	0,200	6	0,124	0,45	0,028	0,062
2	0,102	0,08	0,010	0,125	7	0,068	0,49	0,025	0,052
3	0,114	0,14	0,011	0,078	8	0,090	0,62	0,032	0,051
4	0,119	0,17	0,012	0,071	9	0,064	1,24	0,036	0,029
5	0,132	0,32	0,023	0,071	10	0,053	1,66	0,046	0,027

появлению максимума зависимости $\eta_{уд} / c$ от c . Из рис. 1, а видно, что зависимость $\eta_{уд} / c$ от c для изученных фракций характерна для полиэлектролитов, максимум отсутствует и это лишний раз подтверждает отсутствие в макромолекуле сильных внутрицепных избирательных взаимодействий. Ионизация макромолекулы сополимера может быть описана схемой



где $n_2' + n_2'' + n_2''' = n_2$. Отсутствие перегибов на зависимости $\eta_{уд} / c$ от c отмечено в работе [9] для водных растворов нефракционированных высокомолекулярных образцов пектината натрия. Отметим, что в условиях синтеза не происходило существенного гидролиза амидных звеньев $[\eta]^{1/3}, \text{см}/\text{г}^{1/3}$ (что вполне возможно при несколько других условиях синтеза), о чем можно косвенно судить из прямолинейности зависимости $\eta_{уд} / c$ от c в чистой воде (рис. 1, б). Отметим, что $\eta_{уд} / c$ не сильно зависит от концентрации NaCl , а значит эта добавка не оказывает существенного действия на размеры и конформацию акриламидных звеньев в макромолекуле рис. 1, б.

На рис. 1, в и 2 приведены вязкостные данные для фракции 9 в случае больших I ; для остальных фракций зависимости аналогичны. Интересно отметить, что фракции сополимеров за исключением фракций 1 и 2 имеют значения $\eta_{уд} / c$ для фиксированных c не меньше, чем $\eta_{уд} / c$ для полиакриламида (рис. 1, а, б), и в то же время $[\eta]_{p \rightarrow \infty}$ (и в частности для фракции 9 рис. 2) гораздо меньше, чем аналогичная величина для полиакриламида. Это свидетельствует о том, что хотя молекулярные веса фракций сополимеров меньше, чем молекулярный вес полиакриламида, однако наличие хотя и редких солевых ионогенных групп обуславливает гораздо большие эффективные объемы макромолекул сополимера по сравнению с полиакриламидом. Полиэлектролитный эффект набухания макромолекулярных клубков за счет электростатических взаимодействий будет тем сильнее, чем больше молекулярный вес полиона. Для изученных сополимерных фракций непосредственно определить истинные молекулярные веса не представлялось возможным. В частности, методом светорассеяния это сделать не удается, так как нельзя найти не только три общих растворителя для гомополимерных компонентов, но и вообще три различных растворителя для сополимеров. Осложнения возникают и потому, что Na-малеинат в обычных условиях не способен к гомополимеризации.

Для всех изученных фракций находили $[\eta]_{p \rightarrow \infty} = D$ и затем строили зависимость $1 / (\eta_{уд} / c - D)$ от $\bar{v}c$. Зависимость $1 / (\eta_{уд} / c - D)$ от $\bar{v}c$ для изученных фракций прямолинейна (рис. 3), что свидетельствует о приложимости к изученным системам усложненного уравнения Фуосса с тремя константами

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = \frac{A}{1 + B\bar{v}c} + D$$

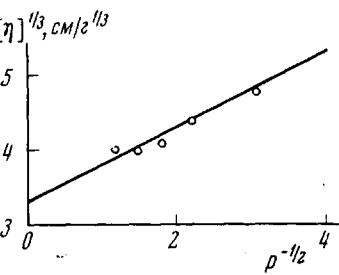


Рис. 2. Зависимость $[\eta]^{1/3}$ от $p^{-1/2}$ для фракции 9 (p — нормальность NaCl)

В этом случае параметр A равен обратной величине отрезка, отсекаемого по оси ординат, а параметр B определяется из тангенса угла наклона зависимости

$$\frac{1}{\eta_{ud}/c - D} \text{ от } \sqrt{c}$$

Параметры A и B имеют определенный физический смысл, параметр B характеризует межмолекулярное взаимодействие, а параметр A характеризует размеры макромолекулы при $I \rightarrow 0$.

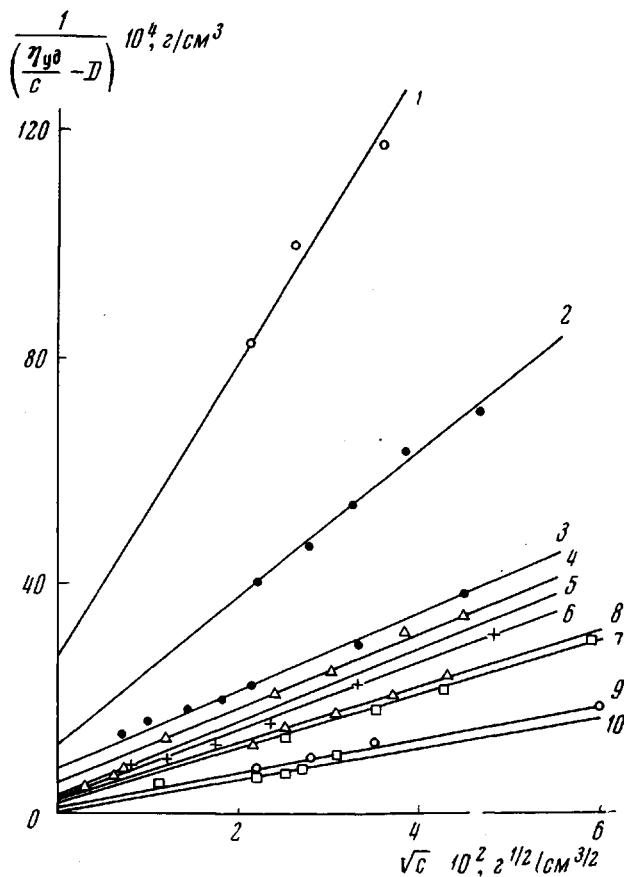


Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{\eta_{ud}/c - D}$ от \sqrt{c} для фракций сополимеров (цифры у кривых — номера фракций)

В таблице приведены значения основных характеристик исследованных фракций сополимеров.

На рис. 4 приведена зависимость B/A от A (получить зависимость $B/A(M)$, как уже отмечалось, не представлялось возможным). Из анализа данных таблицы и рис. 4 можно сделать выводы о том, что параметры B и B/A не являются постоянными для различных фракций; установление однозначной корреляции между B и B/A , с одной стороны, и $n_2 / (n_1 + n_2)$ и A — с другой, на данном этапе исследований представляет пока еще нерешенную задачу. Можно отметить лишь то, что размеры макромолекулярного клубка существенно влияют на величины B и B/A , что и было показано для неводных полиэлектролитных сополимерных систем с приблизительно одинаковым составом фракций [10, 11]. Это видно и из рис. 4, где сам ход зависимостей B/A от A (увеличение B/A с уменьшением A)

приблизительно одинаков для изученных нами фракций сополимеров АА с Na-малеинатом в водной среде и для однородных по составу фракций метилметакрилата — метакриловой кислоты 74,9 : 25,1 в диметилформамиде [10].

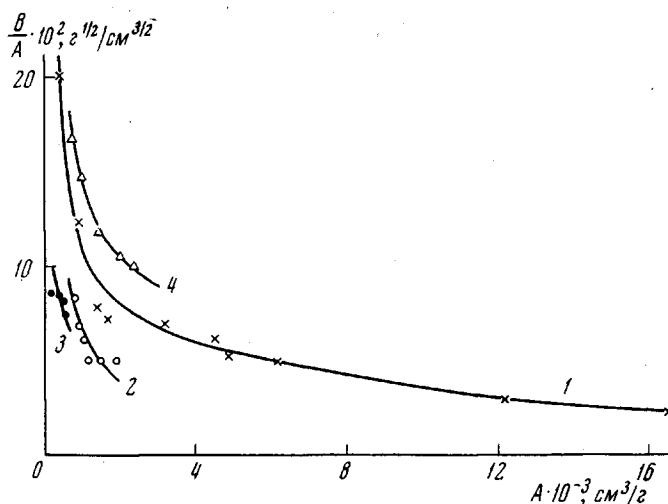


Рис. 4. Зависимость B / A от A для фракций сополимеров акриламида с Na-малеинатом в воде (1); метилметакрилата с метакриловой кислотой в соотношении 74,9 : 25,1 в диметилформамиде [10] (2); то же в соотношении 85 : 15 [11] (3); метилметакрилата с винилсульфоновой кислотой (85 : 15) в диметилформамиде [11] (4). В работе [11] A и B рассчитывали по простому уравнению Фуосса (без D)

Рост B / A с уменьшением A можно объяснить относительным ослаблением влияния электростатического фактора на размеры макромолекуларного клубка по мере уменьшения M .

Выводы

1. Изучены характеристики фракций сополимеров акриламида с Na-малеинатом для двух крайних случаев $I \rightarrow 0$, $I \rightarrow \infty$, где I — ионная сила. Сополимерная система является хорошей моделью гибкой макромолекулы с редким зарядом вдоль цепи.

2. Показано, что зависимость $\eta_{уд} / c$ от c для всех фракций не имеет перегиба и следует уравнению Фуосса. Такой характер зависимости обусловлен высоким зарядом ионогенных групп, гибкостью цепей макромолекулы и отсутствием гидрофобных звеньев в цепи макромолекулы.

3. Вычислены параметры в обобщенном уравнении Фуосса для всех фракций.

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

Институт органической химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
22 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Методы исследования полимеров, под ред. Аллена, гл. 8, Изд-во иностр. лит., 1961.
- Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., А9, 1016, 1967.
- Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.

5. Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Высокомолек. соед., А10, 1530, 1968.
 6. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2245, 1968.
 7. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967.
 8. В. А. Мягченков, Р. М. Айзатуллова, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б9, 304, 1967.
 9. D. Pals, T. Hermans, J. Polymer Sci., 3, 897, 1948.
 10. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, Л. А. Зальцгендлер, Высокомолек. соед., 7, 2077, 1965.
 11. В. П. Барабанов, И. Г. Федорова, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технологии, 10, 910, 1967.
-

**VISCOSIMETRIC STUDIES OF AQUEOUS SOLUTIONS
OF COPOLYMERS OF ACRYLOAMIDE WITH
SODIUM MALEINATE**

V. A. Myagchenkov, V. F. Kurenkov, L. F. Antonova, A. Ya. Belobokova

Summary

Some characteristics of the copolymer of acryloamide with sodium maleinate in aqueous solutions have been obtained, the information being more complete for $I \rightarrow 0$ and $I \rightarrow \infty$ (I is the ionic strength). Dependence of η_{sp}/c on c for the studied fractions does not have maximum due to the high charge of the ionogenic groups, flexibility of the macromolecule and absence of big hydrophobic elements in the chains.
