

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, О. М. Климова, О. С. Карчмарик, Э. Н. Смульская, Докл. АН СССР, 143, 231, 1962.
2. А. М. Шах-Пароньянц, В. Г. Эпштейн, З. М. Румянцева, Высокомолек. соед., Б10, 805, 1968.
3. В. П. Кирничев, А. И. Якубчик, Г. И. Маглыш, Высокомолек. соед., А10, 2347, 1968.
4. В. П. Кирничев, А. М. Щедринский, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., А14, 1268, 1972.
5. К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, Л. М. Казимиров, Р. А. Иванов, Пром. синтетич. каучука, 1972, № 9, 10.
6. В. П. Кирничев, К. Б. Пиотровский, А. И. Якубчик, Каучук и резина, 1972, № 7, 20.
7. K. U. Ingold, J. Oil Petrol., 47, 375, 1961.
8. Г. В. Карпухина, З. К. Майдус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 152, 110, 1963.
9. К. Б. Пиотровский, Ю. А. Львов, А. П. Иванов, Докл. АН СССР, 182, 371, 1968.
10. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2222.

УДК 541.64 : 536.4

## ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ И ГИДРОФОБНЫЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Н. В. Петрюк, С. И. Меерсон, Е. М. Шахова**

В работах [1, 2] было показано, что изучение интегральных теплот растворения хлористого калия в водных растворах дифильных полимеров позволяет получить информацию о влиянии компонентов на структуру и свойства растворов. Данная работа посвящена развитию указанного метода исследования водных растворов дифильных полимеров в связи с гидрофобными взаимодействиями в таких системах.

В качестве объектов исследования взяты дифильные водорастворимые полимеры: метилоксипропилцеллюлоза (МОПЦ) с  $M = 75 \cdot 10^3$ , содержанием метоксильных групп 25,05% и оксипропильных — 1,5%, оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) с  $M = 25 \cdot 10^3$  и содержанием оксиэтильных групп 34%, а также сополимер винилового спирта и винилацетата с  $M = 80 \cdot 10^3$  и содержанием ацетатных групп 18% (именуемый в дальнейшем сополимером).

Принимая во внимание большую чувствительность интегральных теплот растворения солей к наличию примесей электролитов [3, 4], исследуемые полимеры были тщательно очищены. Сополимер был очищен многократной промывкой метиловым спиртом, а метилоксипропил и оксиэтилцеллюлоза — смесью метанола и ацетона (1 : 1). Образцы сушили в вакууме при температуре 40—60°. Степень очистки контролировали методом полярографии и пламенной фотометрии. Отсутствие примесей электролитов фиксировали с точностью до  $\pm 10^{-7}$  моль/л. Хлористый калий дважды перекристаллизовывали из бидистиллята, прокаливали при 600° и сушили в вакууме. Темпера-  
тута растворения абсолютно сухого хлористого калия при данной температуре соответствовала табличным данным.

Определение интегральных теплот растворения хлористого калия в водных растворах исследуемых полимеров проводили в адиабатическом калориметре [5] и калориметре с изотермической оболочкой [6]. Относительная погрешность определения теплоты растворения хлористого калия в указанных системах составляла  $\pm 0,6\%$ . Количественную оценку растворимости бензола в растворах полимеров проводили на рефрактометре ИРФ-23. Точность определения показателя преломления  $\pm 10^{-5}$ .

На рис. 1 представлены кривые интегральных теплот растворения хлористого калия в водных растворах сополимера, МОПЦ и ОЭЦ. Как следует из рисунка, при концентрациях полимера в растворе 0,15 и 1,3% (для МОПЦ — кривая 2) и 0,05 и 0,7% (для сополимера — кривая 1) растворение хлористого калия в указанных растворах более эндотермично, чем в

воде. Теплота растворения хлористого калия в растворах ОЭЦ (кривая 3) менее эндотермична, чем теплота его растворения в воде во всем исследованном интервале концентраций.

Наблюдаемые аномалии зависимости теплоты растворения хлористого калия от концентрации полимера в исследованных системах могут быть обусловлены изменением структуры воды [3, 7]. Согласно Бен-Наиму [8], изменение локальной структуры воды вблизи растворенного неэлектролита

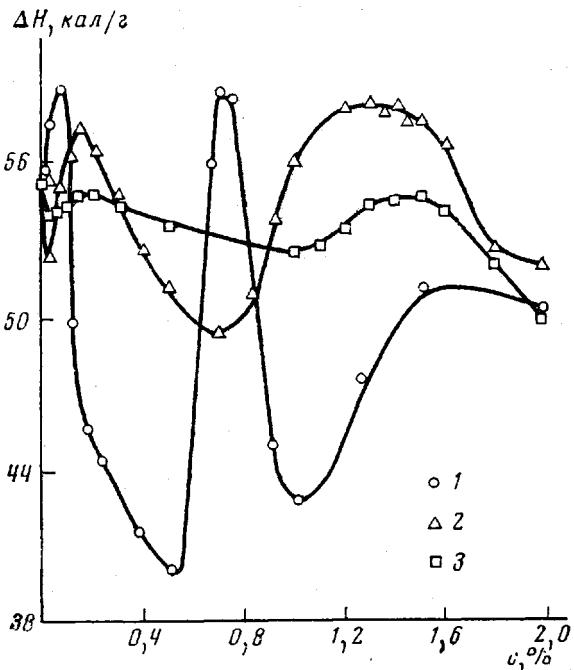


Рис. 1. Теплота растворения KCl в водных растворах сополимера (1), метилоксипропиляцеллюзы (2) и оксиэтилцеллюзы (3) в зависимости от концентрации полимера  $c$  при 26°

(например, спиртов) связано с гидрофобными взаимодействиями. Вероятно, аналогичные закономерности наблюдаются в растворах полимеров.

Индикатором наличия гидрофобных взаимодействий в водных растворах дифильных веществ может быть солюбилизация углеводородов в этих растворах [9]. В связи с этим в работе изучена солюбилизация бензола указанными растворами в интервале концентраций, в которых наблюдаются аномалии интегральных теплот растворения хлористого калия.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость солюбилизации бензола. Из сопоставления рис. 1 и 2 следует, что в области концентраций, в которой наблюдается минимум энталпии растворения хлористого калия (до 0,5—0,6% для МОПЦ и сополимера), связанный с разрушением структуры воды, солюбилизация бензола не наблюдается. Во второй области стабилизации структуры воды (максимум энталпии растворения хлористого калия при концентрациях 0,7% для сополимера и 1,3% — для МОПЦ) наблюдается увеличение солюбилизации бензола. Таким образом, наблюдается корреляция зависимости энталпии растворения хлористого калия от концентрации полимера в растворе и концентрационной зависимости солюбилизации бензола этими растворами.

Следует отметить, что в области концентраций, соответствующих первому максимуму эндотермичности (0,05—0,2%) теплоты растворения хлористого калия, солюбилизация бензола не наблюдается. Последнее связа-

но, по-видимому, с малыми размерами гидрофобных областей, возникающих на макромолекулярном уровне.

Известно [10], что гидрофобные взаимодействия в водных растворах усиливаются с ростом температуры. Поэтому представляло интерес определить энタルпию растворения хлористого калия в указанных растворах при более высоких температурах. Полученные данные представлены на рис. 3. Как и следовало ожидать, зависимость  $\Delta H = f(c)$  в целом при повышении температуры смещается в сторону более экзотермичных значений

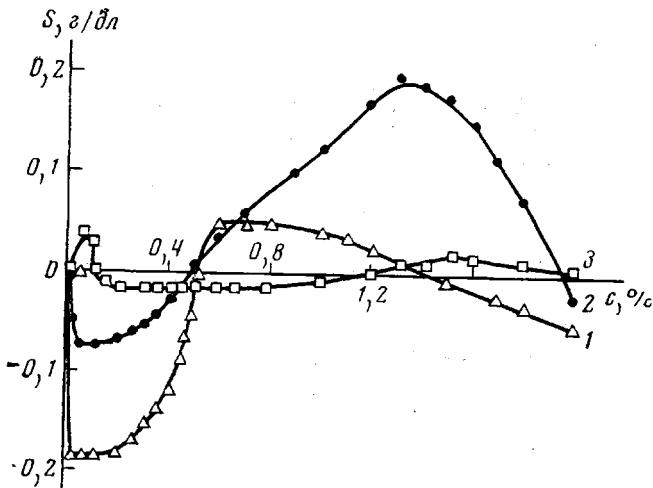


Рис. 2. Растворимость бензола  $S$  в водных растворах полимеров: 1 — сополимер; 2 — метилоксипропилцеллюлоза; 3 — оксиэтилцеллюлоза

$\Delta H$ ; уменьшение эндотермичности растворения соли в воде и глубина минимумов эндотермичности растворения соли в растворе полимеров обусловлены разрушением структуры воды при нагревании. Кроме того, с повышением температуры исчезает первый максимум и уменьшается второй максимум эндотермичности растворения хлористого калия. Эти явления могут быть связаны с различной природой гидрофобных областей, возникающих в разбавленных (0,05—0,2%) и более концентрированных (0,7—1,4%) растворах.

Нами установлено, что характеристическая вязкость указанных полимеров уменьшается при повышении температуры и приближении к нижней критической температуре растворения (НКТР) (НКТР для сополимера равна  $83^\circ$ , для МОПЦ —  $46^\circ$ ). Следовательно, при повышении температуры возможно уменьшение числа контактов неполярных групп с водой вследствие сжатия макромолекулярного клубка и исчезновение гидрофобной гидратации и «стабилизирующего» эффекта. В результате теплота растворения хлористого калия в растворе полимера становится ниже теплоты его растворения в воде.

Максимум эндотермичности растворения хлористого калия при относительно высоких концентрациях полимера (0,7% — для сополимера и 1,3% — для МОПЦ) при повышении температуры сохраняется, но несколько уменьшается. Этот максимум соответствует концентрациям [11, 12], при которых возникают трехмерные флюктуационные сетки (рис. 4). При повышении температуры гидрофобные взаимодействия между неполярными группами различных макромолекул не позволяют макромолекулам свернуться, что способствует стабилизации структуры воды, вследствие чего максимум эндотермичности растворения хлористого калия, соответ-

ствующий этим концентрациям, при повышении температуры сохраняется.

В растворах оксиэтилцеллюзы гидрофобные взаимодействия явно не проявляются, что следует из зависимости  $\Delta H = f(c)$  и  $S = f(c)$ . Растворимость ОЭЦ в воде с повышением температуры вплоть до температуры кипения не ухудшается.

Таким образом, установлена корреляция между максимумами эндоцермичности растворения хлористого калия, солюбилизацией бензола и

Рис. 3. Зависимость теплоты растворения KCl в водных растворах МОПЦ (1) и сополимера (2) от концентрации последних при 46°

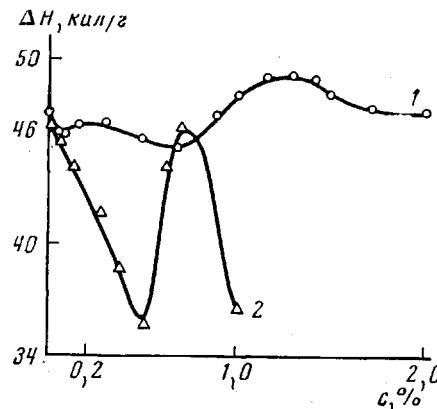


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости растворов метилоксипропицилцеллюзы (а) и сополимера (б) от концентрации в логарифмических координатах при 26°

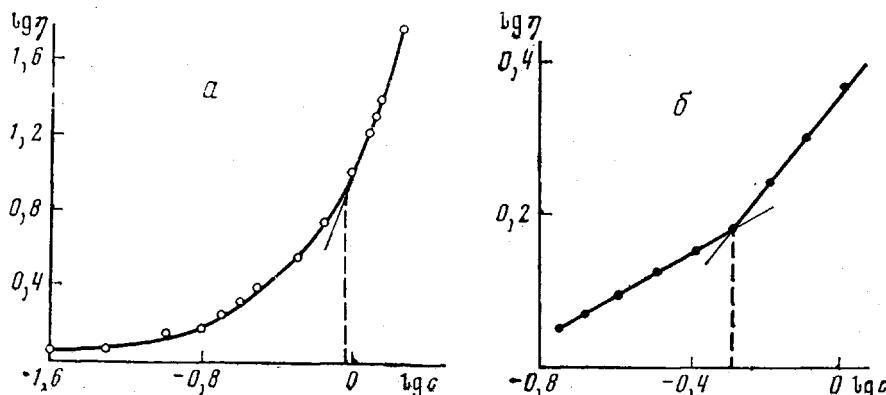


Рис. 4

НКТР в исследуемых растворах дифильных полимеров. Показано, что причиной аномалий концентрационной зависимости энталпии растворения хлористого калия в водных растворах полимеров могут быть гидрофобные взаимодействия как внутримолекулярные, так и межмолекулярные.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
18 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Шахова, С. И. Меерсон, Ж. структ. химии, 14, 551, 1973.
2. Е. М. Шахова, Диссертация, 1973.
3. Г. А. Крестов, Термодинамика ионных процессов в растворах, «Химия», 1973.
4. Ю. М. Кесслер, Диссертация, 1970.
5. С. М. Скуратов, Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 16, 58, 1954.
6. С. М. Липатов, С. И. Меерсон, Коллоидн. ж., 8, 144, 1946.
7. М. Н. Буслаева, О. Я. Самойлов, Ж. структ. химии, 4, 502, 1963.
8. A. Ben-Naim, Molek. Phys., 24, 723, 1972; J. Chem. Phys., 57, 5257, 1972.

9. G. Nemethy, H. Sheraga, J. Chem. Phys., 66, 3382, 3401, 1773, 1962; 67, 2888, 1963; D. Poland, H. Sheraga, J. Phys. Chem., 69, 2431, 1965; J. Colloid Sci., 21, 273, 1966; W. Kauzmann, Advances Protein Chem., 14, 1, 1959; G. Nemethy, H. Sheraga, W. Kauzmann, J. Phys. Chem., 72, 1842, 1968; G. Nemethy, Angew. Makromolek. Chem., 79, 260, 1967; G. Nemethy, The Structure of Water and the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions, Roma, 1970; Г. П. Ямпольская, В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, А. В. Волынская, Высокомолек. соед., 7, 1956, 1965; В. Н. Измайлова, Г. П. Ямпольская, А. В. Волынская, В. А. Пчелин, Докл. АН СССР, 169, 143, 1966; В. А. Пчелин, А. В. Волынская, В. Н. Измайлова, Докл. АН СССР, 186, 139, 1969; А. В. Волынская, В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, Г. П. Ямпольская, Высокомолек. соед., A11, 2509, 1969.
  10. В. А. Пчелин, Докл. АН СССР, 194, 621, 1970; S. R. Erlander, J. Macromolec. Sci., A2, 559, 1968.
  11. C. F. Cornet, Polymer, 6, 373, 1965.
  12. Л. В. Титкова, Диссертация, 1968.
- 

УДК 541.64 : 547 (254,6 + 398)

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИАТОРОВ

*И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский*

При изучении сополимеризации акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА) под действием литиевых инициаторов была обнаружена существенная зависимость состава сополимеров от присутствия малых количеств сильных электронодоноров (ЭД) [1, 2] и композиционная неоднородность сополимеров, образующихся в области невысоких конверсий [3, 4]. Представлялось необходимым выяснить, в какой мере эти эффекты распространяются на другие анионные инициаторы и наблюдаются ли при этом аналогичные закономерности. В настоящей работе для этой цели выбраны магнийорганические инициаторы: трибутилдимагнийиодид (БМИ), его комплексы с тетраглином (ТГ), тетраметилэтилендиамином (ТМД) и ДМФ, а также бутилбутоксид магния  $MgBu_2 \cdot 2 Mg(OBu)_2$ . Как следует из полученных результатов, аналогия между литиевыми и магниевыми системами не является полной, что вынуждает включить в предложенную ранее интерпретацию наблюдаемых эффектов [4] некоторые новые соображения.

Подготовка реагентов и методика проведения полимеризации описаны в работах [5—7], синтез  $MgBu_2 \cdot 2Mg(OBu)_2$  — [6]. Фракционирование гомо- и сополимеров производили последовательным экстрагированием этиловым спиртом (фракция I) и ацетоном (фракция II); нерастворимый в ацетоне остаток обозначен как фракция III (подробнее см. [4]). Анализ гомоолигомеров и фракций сополимеров описан [4, 7]. Молекулярную массу олигомеров АН и МА определяли методом криоскопии, ПАН и ПМА рассчитывали по характеристической вязкости [5], которую определяли в ДМФ при 30° для ПАН (и сополимеров АН с МА) и в бензole при 30° для ПМА.

Условия проведения опытов по гомополимеризации АН и МА и основные результаты приведены в табл. 1. Механизм образования низкомолекулярных фракций в случае АН был нами рассмотрен ранее [7]. Упоминание об образовании низкомолекулярных продуктов в случае анионной полимеризации МА без приведения экспериментальных результатов содержится в монографии [8]. Как мы увидим далее, относительное количество олигомерных продуктов, образующихся при сополимеризации АН и МА, сопротивлено (система АН — БМИ) или существенно выше, чем при гомополимеризации этих мономеров.