

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1837, 1966.
2. H. Rinke, Chimia, 22, 164, 1968.
3. R. W. Seymour, J. M. Estes, S. L. Cooper, Polymer Preprints, 11, 867, 1970.
4. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. А. Виленский, В. В. Шевченко, Высокомолек. соед., A17, 1596, 1975.
5. G. W. Miller, J. U. Saunders, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1277, 1969.
6. R. W. Seymour, S. L. Cooper, J. Polymer Sci. B9, 689, 1971.
7. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Т. Д. Изнатова. Укр. химич. ж., 41, 939, 1975.
8. T. M. Gritsenko, J. Macromolec. Sci., A9, 357, 1975.
9. Yu. S. Lipatov, A. E. Nesterov, Macromolecules, 8, 889, 1975.
10. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров, «Наукова думка», 1976, стр. 6.
11. J. E. Guillet, A. N. Stein, Macromolecules, 3, 102, 1970.
12. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. В. Лаптий, В. Н. Батулов, Н. А. Липатников, Т. М. Гриценко, В кн. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), «Наукова думка», 1970, стр. 83.

УДК 541.64:532.72:546.212

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ

Сказка В. С., Тарасова Г. В.

При изучении гидродинамического поведения растворов полиэлектролитов была обнаружена сильная концентрационная зависимость коэффициентов диффузии и седиментации, существенно возрастающая при уменьшении ионной силы I раствора. Установлено [1–3], что большая концентрационная зависимость D и S практически полностью связана с влиянием зарядных эффектов [4, 5]. Также было показано, что гидродинамические свойства цепного полииона соответствуют свойствам статистического клубка со слабым гидродинамическим взаимодействием (протекающий клубок).

В работе [2] обнаружено, что при одних и тех же условиях (постоянная сила I и pH) концентрационная зависимость дифференциального коэффициента диффузии полиакриловой кислоты (ПАК) D_d гораздо больше, чем интегрального коэффициента диффузии D_n . В то же время экстраполяционные значения D_d и D_n (т. е. в отсутствие зарядных эффектов) совпадают. В настоящей работе продолжено изучение концентрационной зависимости D_d и D_n растворов ПАК в воде.

Исследовали диффузию трех фракций ПАК, изученных ранее в работе [1]. Коэффициенты диффузии определяли на поляризационном диффузометре [6] при 22°. Вычисления производили по методу площадей и максимальных ординат. Величину D_d определяли при диффузии раствора ПАК концентрации $c + \Delta c$ в раствор концентрации c при одной и той же ионной силе I двух растворов. Во всех экспериментах величина Δc составляла ~0,05%. Значение D_d относили к концентрации $c + \Delta c/2$. Величину D_n определяли при диффузии раствора концентрации c в чистый растворитель, имеющий одинаковую с раствором ионную силу, и относили к концентрации $c/2$. Значения ионной силы меняли от 0,2 до 0,0012 н. NaCl.

На рис. 1 приведена зависимость D_d и D_n от c для фракции ПАК с $M = 4,2 \cdot 10^5$ при различных ионных силах. Аналогичные зависимости были получены и для двух других фракций.

В изученном интервале концентраций величины D_d и D_n линейно зависят от c :

$$D_d = D_0(1+k_d c) \quad (1)$$

$$D_n = D_0(1+k_n c), \quad (2)$$

где k_d и k_n — постоянные для ионной силы I .

Из полученных данных видно, что концентрационная зависимость D_d и D_n резко возрастает с уменьшением ионной силы раствора. При этом значения k_d и k_n при уменьшении I приближаются друг к другу.

На рис. 2 представлена зависимость D_d и D_n от концентрации раствора c при $I=0,2$ н. NaCl для трех изученных фракций ПАК. Видно, что концентрационная зависимость коэффициентов диффузии D_d и D_n , определяемая величинами k_d и k_n , вообще говоря, меняется немонотонно. Зна-

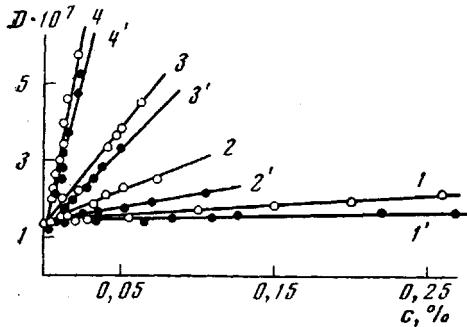


Рис. 1

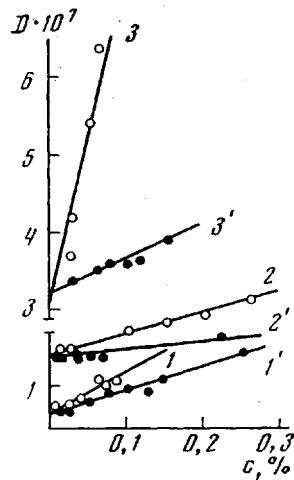


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость D_d (1-4) и D_n (1'-4') для фракции ПАК $M=4,2 \cdot 10^5$ при ионных силах 0,2 (1, 1'); 0,012 (2, 2'); 0,006 (3, 3') и 0,0012 н. NaCl (4, 4')

Рис. 2. Концентрационная зависимость D_d (1-3) и D_n (1'-3') при ионной силе 0,2 н. NaCl для фракций с $M=11,0 \cdot 10^5$ (1, 1'); $4,2 \cdot 10^5$ (2, 2') и $0,7 \cdot 10^5$ (3, 3')

чения k_d при всех M заметно превышают значения k_n . Отношение $(k_d/k_n) \rightarrow 1$ при уменьшении I .

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице.

Различие в величинах k_d и k_n , обнаруженное при изучении диффузии ПАК, можно понять из следующих соображений.

Подвижности полииона и низкомолекулярных ионов, находящихся в растворе, различаются на несколько порядков. Поэтому диффузионную

экспериментальную данные по концентрационной зависимости интегрального и дифференциального коэффициентов диффузии фракций ПАК при различных ионных силах

Фракция №	$M \cdot 10^{-5}$	$D_0 \cdot 10^7$	$I=0,2$ н. NaCl			$I=0,012$ н. NaCl			$I=0,006$ н. NaCl			$I=0,0012$ н. NaCl		
			k_d	k_n	k_d/k_n	k_d	k_n	k_d/k_n	k_d	k_n	k_d/k_n	k_d	k_n	k_d/k_n
1	11,0	0,65	8,5	4,9	1,7	46,2	28,2	1,7	—	—	—	—	—	—
2	4,2	1,35	2,2	0,8	2,7	12,2	5,6	2,2	36,8	29,3	1,3	200	180	1,1
3	0,7	3,20	13,0	1,4	9,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—

границу между раствором полимера и чистым растворителем в первом приближении можно рассматривать как полупроницаемую мембрану. В этом случае к изучаемой системе применимы выводы теории доннановского равновесия [7].

На рис. 3 схематически представлена диффузационная граница и распределение ионов по обе стороны от нее. Индекс 1 относится к области, занятой полимером, индекс 2 — к области, свободной от полионов. Обозначим через m_p мольную концентрацию полимера в растворе, m_+ и m_- — мольные концентрации ионов низкомолекулярной соли, выраженные в

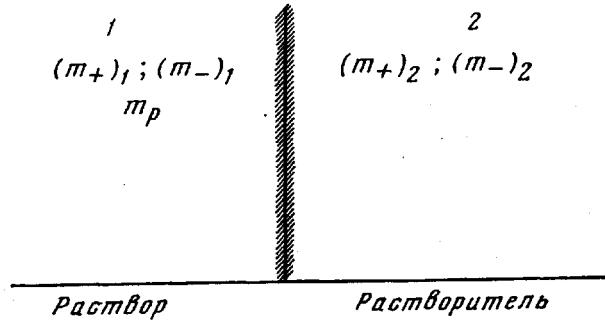


Рис. 3. Схема диффузационной границы и распределение ионов низкомолекулярной соли и ПАК в растворе

моль/л. Мольная концентрация полииона m_p связана с обычно используемой весовой концентрацией c в г/см³ соотношением $m_p = c/1000M$. Ионная сила раствора определяется выражением $I = m_+ + m_-/2$.

В присутствии полионов в области 2 распределение низкомолекулярных ионов в областях 1 и 2 может быть описано следующими уравнениями:

$$(m_+)_2^2 = \left(\frac{\gamma_{\pm}^{(1)}}{\gamma_{\pm}^{(2)}} \right)^2 (m_+)_1 [(m_+)_1 + Zm_p] \quad (3)$$

$$(m_-)_2^2 = \left(\frac{\gamma_{\pm}^{(1)}}{\gamma_{\pm}^{(2)}} \right)^2 (m_-)_1 [(m_-)_1 - Zm_p], \quad (4)$$

где γ_{\pm} с индексами (1) и (2) — коэффициенты активности низкомолекулярной соли в областях 1 и 2 соответственно, Z — заряд макроиона.

Отсюда следует, что при $m_p \neq 0$ концентрация низкомолекулярных положительных и отрицательных ионов в области 1 будет различной. Разность $(m_+)_1 - (m_-)_1 = (\Delta m)_1$ можно подсчитать, воспользовавшись условием электронейтральности системы в области 2

$$(m_+)_2 = (m_-)_2$$

Приравнивая друг другу правые части уравнений (3) и (4), после несложных преобразований получим

$$(\Delta m)_1 = -Zm_p = -\frac{Z}{1000M} c_i$$

Таким образом, в области 1 концентрация низкомолекулярных ионов, имеющих одинаковый заряд по знаку с макроионом, будет меньше на величину, пропорциональную концентрации полимера. Следует отметить, что при постоянной плотности заряда на макроионе величина $(\Delta m)_1$ не зависит от его молекулярной массы M .

В результате неравномерного распределения низкомолекулярных ионов в областях 1 и 2 в системе возникает мембранный потенциал, который создает электрическое поле E , направленное так, что оно тормозит движение макроиона.

Проведенное рассмотрение справедливо для случая, когда измеряется интегральный коэффициент диффузии. Однако совершенно очевидно, что аналогичный эффект будет наблюдаться и при измерении дифференциального коэффициента диффузии. В этом случае

$$(\Delta t)_1 \sim \Delta c,$$

где Δc – разность концентраций полииона в 1 и 2 областях. Поскольку $\Delta c \ll c$, электрическое поле, тормозящее движение макроионов, будет меньше, а скорость диффузии при прочих равных условиях соответственно больше. Это немедленно приводит к соотношению $(k_d/k_i) > 1$, что и наблюдается экспериментально в диффузии ПАК. С уменьшением ионной силы раствора, т. е. в случае, когда $(m_+)_1 < Zm_p$ и $(m_-)_1 < Zm_p$, электрическое поле, возникающее в растворе при определении D_d , приближается по величине к полю при определении D_i , поэтому $(k_d/k_i) \rightarrow 1$ при $I \rightarrow 0$. Аналогично должно выполняться условие $(k_d/k_i) \rightarrow 1$ при $I \rightarrow \infty$. Однако этот эффект тривиален, поскольку в этих условиях эффекты заряда в диффузии полионов полностью подавляются.

Как отмечалось выше, концентрационная зависимость диффузии ПАК определяется в основном зарядными эффектами, которые при прочих равных условиях пропорциональны плотности зарядов на полионе на единицу массы Z/M . При постоянной степени ионизации величина Z/M не зависит от M . Поэтому общее количество зарядов на макроионах и величина поля E в растворе определяются только концентрацией полимера, а не молекулярной массой. Следовательно, можно полагать, что эффекты заряда будут в большей степени сказываться на диффузии фракций ПАК меньшей молекулярной массы, имеющих небольшой коэффициент поступательного трения. Для этих фракций должна возрастать и концентрационная зависимость D . Действительно, из данных таблицы видно, что при $I=0,2$ н. NaCl с уменьшением M величины k_d и k_i увеличиваются. По этой же причине тормозящее электрическое поле E , возникающее в системе, в большей мере будет уменьшать величину k_i в сравнении с k_d . При этом отношение k_d/k_i с уменьшением M будет возрастать. Из данных таблицы видно, что этот эффект действительно наблюдается.

Как отмечалось выше, величины k_d и k_i для ПАК немонотонно изменяются при изменении M , проходя через минимум при $M=4,2 \cdot 10^5$ (данные таблицы при $I=0,2$ н.). Аналогичный, однако менее выраженный эффект, был обнаружен в работе [3] при изучении концентрационной зависимости D_i в растворах натриевой соли сульфоэтилцеллюлозы, где k_i было минимальным при $M=1,7 \cdot 10^5$ (для малых ионных сил раствора). Можно предположить, что этот эффект является следствием проявления доннановских эффектов внутри одной макромолекулы. Известно [7], что при больших размерах полииона воображаемую граничную поверхность, охватывающую область, занимаемую полионом, можно рассматривать как полупроницаемую мембрану. В этом случае при достаточно больших M в области раствора, занимаемой полионами, должно возникать электрическое поле, которое будет частично компенсировать действие поля мембранныго потенциала в растворе. При этом скорость движения полииона должна возрастать. Совершенно очевидно, что с увеличением структурной жесткости полииона (Na – СЭЦ в сравнении с ПАК) эффект внутримолекулярного доннановского равновесия и его влияние на подвижность макромолекулы будут проявляться при меньших молекулярных массах. Величина M , соответствующая минимуму k_d и k_i , является предельной молекулярной массой, при которой размеры полииона еще недо-

статочны для проявления эффектов внутримолекулярного доннановского равновесия.

Таким образом, привлечение выводов теории доннановского равновесия позволяет объяснить особенности концентрационной зависимости диффузионного движения цепных полимеров в растворе.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию
16 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщиков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., A10, 74, 1968.
2. В. В. Цветков, В. С. Сказка, С. Я. Любина, Г. В. Тарасова, Н. А. Никитин, Г. А. Отрадина, Укр. физич. ж., 12, 290, 1967.
3. В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщиков, И. А. Стрелина, Е. А. Плиско, Л. А. Нуцьга, Высокомолек. соед., A19, 2247, 1977.
4. Z. Alexandrowicz, E. Daniel, Biopolymers, 1, 447, 1963.
5. E. Daniel, Z. Alexandrowicz, Biopolymers, 1, 473, 1963.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.

УДК 541.64:547.39:546.47

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — $ZnCl_2$

*Касаин В. А., Лачинов М. Б., Симонян Р. А.,
Боронина О. В., Зубов В. П., Кабанов В. А.*

Исследования кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии комплексообразователей (КО) — кислот Льюиса — показали, что одним из существенных кинетических эффектов в этих системах является значительное падение константы обрыва k_o на начальных стадиях полимеризации при концентрациях КО в исходных растворах MMA — KO выше некоторого порогового значения. Поскольку реакция обрыва цепи контролируется взаимной диффузией макрорадикалов, то в [1, 2] было высказано предположение, что указанные кинетические особенности обусловлены изменением конформационных и диффузионных характеристик макромолекул, а следовательно, и макрорадикалов ПММА с изменением концентрации KO в системе MMA — KO. Цель данной работы — изучение методом светорассеяния поведения макромолекул ПММА в бинарном растворителе MMA — $ZnCl_2$ различного состава в условиях, моделирующих полимеризационные системы.

ПММА получали методом радикальной полимеризации и подвергали фракционированию по общепринятым методам. Для исследований использовали фракции с $\bar{M}_w=1,6 \cdot 10^5$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,25$. MMA, ингибиранный гидрохиноном, перегоняли под вакуумом. Перегнанный мономер содержал следы ингибитора, что предотвращало его самопроизвольную полимеризацию при использовании в качестве растворителя в опытах по измерению светорассеяния. Эти опыты проводили на фотозелектрическом нефелометре типа CPG-21 фирмы Shimadzu (Япония). Прибор калибровали по бензолу, принимая, что $R_{90}=48,5 \cdot 10^{-6}$. Перед измерением растворы обеспыливали фильтрованием через тонкопористые стеклянные фильтры со средним диаметром пор, не превышающим 1,2 $\mu\text{м}$. Растворители считали обеспыленными, если асимметрия не превышала 1,04.