конкретных задач, а также регулировать концентрацию кислорода в обогащенном потоке и производительность газоразделительных устройств в довольно широких пределах.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
15 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3854804, класс 55–158.
2. *H. E. Huckins, K. Kammermeyer,* Chem. Engng Progr., *49*, 180, 1953.

УДК 541(64+24+49):547(46+584)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

Литманович А. А., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М., Кирш Ю. Э., Писков И. М.

Известно, что равновесия в реакциях

$$\text{матрица} + \text{олигомер} \rightleftarrows \text{поликомплекс} \qquad (1)$$

(матрица — высокомолекулярный полимер; термин «олигомер» условен, и показывает лишь, что его цепи существенно короче цепей матрицы) сильно зависит от степени полимеризации олигомера ν [1]. Экспериментальные данные о зависимости устойчивости поликомплексов от длины цепей олигомеров могут дать ценную информацию об относительной устойчивости поликомплексов из разных олигомеров и матриц [1]. Такая информация, в частности, необходима для количественного анализа реакций макромолекулярного замещения, возможность протекания которых была показана в работах [2, 3].

В данной работе изучена зависимость связывания полиакриловой (**ПАК**) и полиметакриловой (**ПМАК**) кислот, матриц, с поли-N-винилпирролидоном (**ПВПД**) от его молекулярной массы в интервале $\bar{M}_n$=600—6000.

Использовали ПМАК $\bar{M}_v=2{,}6\cdot10^5$ и ПАК $\bar{M}_v=2\cdot10^5$, полученные радикальной полимеризацией в бензоле при 60° с *азо-бис-изо*-бутиронитрилом в качестве инициатора. Молекулярные массы ПМАК и ПАК определяли вискозиметрически в 0,0002 н. HCl и 2 н. NaOH соответственно [4, 5]. Методика получения препаративных и аналитических фракций ПВПД в интервале молекулярных масс 600–6000 описана в работе [6].

На рис. 1, 2 приведены зависимости pH и относительного изменения удельной вязкости растворов ПМАК и ПАК от количества добавленного олигомера (ПВПД различных молекулярных масс). Аналогичные зависимости наблюдались ранее [1] в системах ПАК — полиэтиленгликоль (**ПЭГ**) и ПМАК — ПЭГ. Одновременное понижение $\eta_{уд}$ и концентрации протонов в растворе следует связать с образованием соответствующих поликомплексов, которое сопровождается компактизацией макромолекул за счет взаимодействия и, как следствие, экранирования гидрофильных групп матрицы и олигомера в поликомплексе. Из рис. 1, 2 следует, что состав поликомплексов отвечает эквимольному соотношению компонентов; это согласуется с данными работ [7, 8].

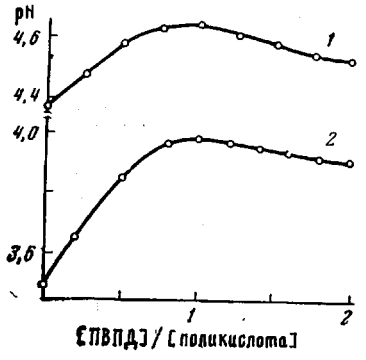

Рис. 1

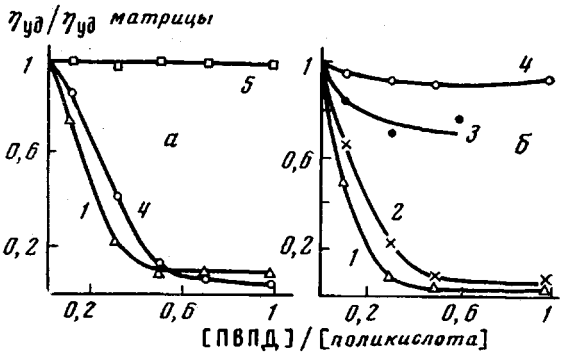

Рис. 2

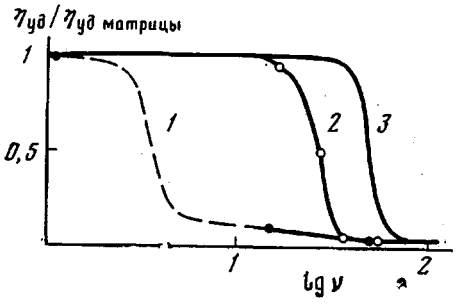

Рис. 3

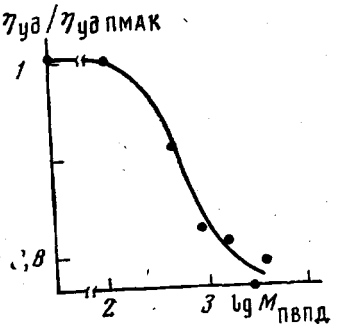

Рис. 4

Рис. 1. Зависимость pH раствора от основомольного отношения ПВПД : ПМАК (*1*) и ПВПД : ПАК (*2*). Концентрация поликислот $1{,}16 \cdot 10^{-2}$ *осново-моль/л*, 25°

Рис. 2. Зависимость относительного изменения удельной вязкости раствора поликислоты при добавлении ПВПД от основомольного отношения ПВПД : ПМАК (*а*) и ПВПД : ПАК (*б*)

Молекулярная масса ПВПД 5600 (*1*), 4000 (*2*), 3000 (*3*), 1500 (*4*), этилпирролидон (*5*). Концентрация поликислот $1{,}16 \cdot 10^{-2}$ *осново-моль/л*, 25°

Рис. 3. Зависимость относительного изменения удельной вязкости раствора матрицы в эквимольной смеси с олигомером от длины цепи олигомера

Матрица: ПМАК (*1*, *3*), ПАК (*2*); олигомер: ПВПД (*1*, *2*), ПЭГ (*3*). Концентрация матриц и олигомеров $1{,}16 \cdot 10^{-2}$ *осново-моль/л*. Кривая *3* взята из работы [10], 25°

Рис. 4. Зависимость относительного изменения удельной вязкости раствора ПМАК и ПВПД от молекулярной массы ПВПД при соотношении ПВПД : ПМАК=1 : 10. [ПМАК]=$1{,}16 \cdot 10^{-2}$ *осново-моль/л*, [ПВПД]=$1{,}16 \cdot 10^{-3}$ *осново-моль/л*, 25°

На рис. 3 приведены зависимости относительного изменения вязкости растворов от ν для изученных систем. Видно, что равновесие (1) в системе ПАК – ПВПД начинает смещаться вправо при $\bar{M}_n \simeq 3000$, тогда как комплекс ПМАК – ПВПД устойчив уже при $\bar{M}_n \simeq 1500$. По принятому способу фракционирования получить достаточные для вискозиметрических измерений количества узких фракций ПВПД с $\bar{M}_n < 1000$ весьма затруднительно. Поэтому для уточнения области длин цепей ПВПД, в которой при выбранных условиях (T° С, концентрация) происходит смещение равновесия (1) вправо в системе ПМАК – ПВПД, были проведены специальные эксперименты по измерению вязкости растворов, содержащих ПМАК и узкие аналитические фракции ПВПД (рис. 4) в соотношении ПВПД : ПМАК=1 : 10. Из рис. 3 (кривая *1*) видно, что при $\bar{M}_n \simeq 2000$ равновесие (1) практически полностью смещено вправо, поэтому факт уменьшения $\eta_{уд}$ при повышении $\bar{M}_n$ ПВПД от 500 до 2000 (рис. 4) можно ин-

терпретировать как смещение равновесия (1) вправо по мере увеличения длины цепи олигомера; середина перехода на кривой *1* соответствует молекулярной массе ПВПД~600.

Поскольку область длин цепей олигомера, в которой при данных условиях происходит смещение равновесия (1) вправо, может служить мерой устойчивости поликомплекса [9], можно заключить, что комплексы ПМАК – ПВПД и ПАК – ПВПД прочнее, чем комплекс ПМАК – ПЭГ, так как длины цепей ПВПД, при которых он начинает заметно взаимодействовать с ПМАК и ПАК (~5 и ~30 соответственно), значительно меньше, чем длины цепей ПЭГ, при которых этот олигомер начинает в аналогичных условиях взаимодействовать с теми же поликислотами (~50 и ~120 соответственно).

Этот вывод согласуется с данными работы [2] по избирательному связыванию ПВПД из его смеси с ПЭГ матрицей ПМАК и по «узнаванию» растущей дочерней цепью ПМАК матрицы ПВПД, когда в полимеризационной смеси одновременно присутствуют матрицы ПВПД и ПЭГ [3].

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. М. Паписов,* Докторская диссертация, МГУ, 1975.
2. *И. М. Паписов, Ц. И. Недялкова, Н. К. Аврамчук, В. А. Кабанов,* Высокомолек. соед., *А15*, 2003, 1973.
3. *Ц. И. Недялкова,* Кандидатская диссертация, МГУ, 1974.
4. *A. Katchalsky, H. Eisenberg,* J. Polymer Sci., *6*, 145, 1951.
5. *C. Ruety,* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., *83*, 386, 1962.
6. *Ю. Э. Кирш, Т. А. Сусь, Т. М. Карапутадзе,* Высокомолек. соед., *А19*, 2774, 1977.
7. *F. Boyer-Kawenoki,* Compt. rend., *C263*, 203, 1966.
8. *F. Boyer-Kawenoki,* Compt. rend., *C263*, 278, 1966.
9. *И. М. Паписов, А. А. Литманович,* Высокомолек. соед., *А19*, 716, 1977.
10. *А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов,* Высокомолек. соед., *А14*, 941, 1972.