

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА
СО СТИРОЛОМ**

Трахтенберг С. И., Коростылев Р. Н.

Привитые сополимеры полиакриламида (ПАА) с виниловыми мономерами обладают рядом технически ценных свойств, вследствие чего они являются хорошими гидрофилизаторами для офсетной печати [1] и пленкообразователями [2]. Поэтому целесообразно исследовать состав и свойства этих сополимеров. Удачной моделью для таких исследований является привитой сополимер полярного ПАА с неполярным ПС.

Указанный сополимер получали полимеризацией стирола в водном растворе ПАА в статических условиях по методике [3]. ПАА производства Калужского химико-металлургического комбината дважды переосаждали из 1%-ного водного раствора ацетоном, промывали, сушили на воздухе и растворяли в воде. После переосаждения содержание азота в ПАА составляло 16,4%, что соответствует содержанию 83% звеньев с амидными группами и 17% звеньев с карбоксильными группами. Молекулярная масса ПАА, определенная вискозиметрически в 1 н. растворе NaCl составляла $4,542 \cdot 10^6$. Стирол очищали по известной методике [4]. Персульфат аммония использовали марки ч.д.а. Соотношение ПАА:стирол в исходной реакционной смеси 1:4

Выход и состав фракций исследуемого продукта

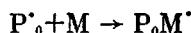
Фракция	Выход, % от суммы вещества	Содержание азота, %	Содержание звеньев (%)			Степень прививки стирола
			акриламида	акриловой кислоты	стирола	
Растворимая в толуоле	11,3	2,0	10,0	2,0	88,0	7,35
Растворимая в воде	5,2	14,1	71,1	14,6	14,3	0,17
Нерастворимая (остаточная)	83,5	3,1	15,7	3,2	81,1	4,25

(вес. ч.). Гомополимер ПС получали полимеризацией в водной среде без добавки эмульгатора при интенсивном размешивании с персульфатом аммония в качестве инициатора.

Вискозиметрические исследования проводили в термостате при температуре $25 \pm 0,01^\circ$ (вискозиметр Уббелоде с висячим уровнем [5]). В качестве растворителей использовали ДМФ и толуол марки о.с.ч., а также их смеси.

Фракционирование привитого сополимера проводили последовательной экстракцией воздушно-сухих пленок в аппарате Сокслетта селективными растворителями для гомополимеров: толуолом и дистиллированной водой для ПС и ПАА соответственно. Предполагалось, что при таком порядке экстракции полученные фракции будут представлять собой гомополимеры ПС и ПАА, а нерастворимый остаток — привитой сополимер ПАА с ПС. Однако экспериментальные данные не подтвердили этого предположения (таблица).

Из таблицы видно, что выделенные фракции не являются гомополимерами ПАА и ПС, судя по содержанию азота и звеньев акриламида, акриловой кислоты и стирола, а представляют собой привитые сополимеры с различной степенью прививки. Получение только привитых сополимеров свидетельствует о том, что при осуществлении прививки в статических условиях инициирование полимеризации и зарождение цепи происходят в водном растворе путем взаимодействия инициатора с полимером P_0 с образованием макрорадикала и присоединения мономера к макрорадикалу ПАА



Этот механизм является, по-видимому, общим для подобных систем, например при прививке виниловых мономеров на белки [6], поливиниловый спирт [7], шеллак [8] и другие полимеры. Такой механизм связан с распределением компонентов реакции в исходной смеси: в водной фазе

концентрация полимера и инициатора существенно выше, чем концентрация мономера.

Примечательным в полученных экспериментальных данных является то, что в селективном для ПАА растворителе (воде) растворяется полимер, содержащий привитые цепи ПС, а в селективном для ПС неполярном рас-

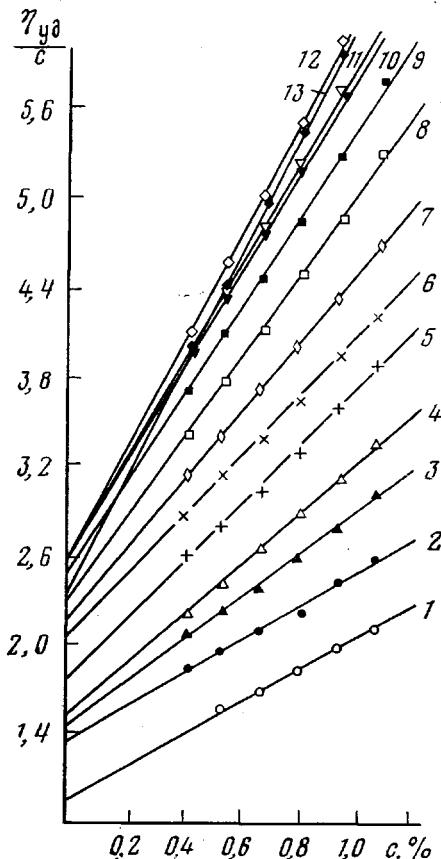


Рис. 1

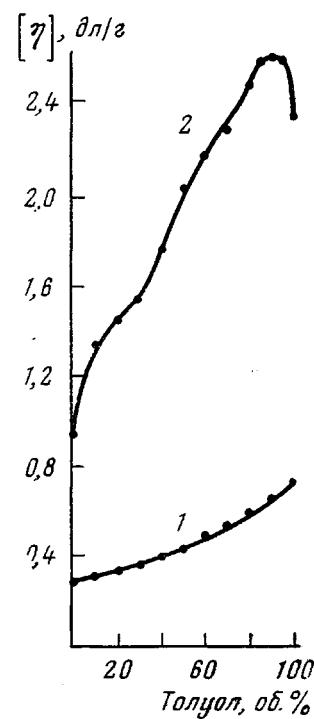


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера в ДМФ (1), толуоле (13) и их смесях при содержании толуола, об. %: 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 70, 9 – 80, 10 – 85, 11 – 90, 12 – 95

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от содержания толуола в смеси в ДМФ: 1 – гомополимер ПС, 2 – растворимая в толуоле фракция

творителе (толуоле) растворяется полимер, содержащий фрагменты полярного ПАА. Такое поведение объясняется тем, что растворимость привитых сополимеров связана с их конформацией и структурой в растворе, возникающей вследствие взаимодействий между фрагментами привитых сополимеров и селективными растворителями. Одной из относительных характеристик такого рода взаимодействий может служить гидродинамический объем макромолекул, оцениваемый характеристической вязкостью. Наиболее ценную информацию удается получить при исследовании гидродинамического объема молекул в смешанных растворителях [9, 10].

На рис. 1 представлены зависимости приведенной вязкости от концентрации в ДМФ, толуоле и их смесях для растворимой в толуоле фракции. Из рисунка видно, что зависимость приведенной вязкости от концентрации носит линейный характер независимо от состава растворителей и, следовательно, подчиняется уравнению Хагтиса [10]. По этому уравнению на основании опытных данных рассчитаны значения коэффициента

Хаггинса K' , который характеризует взаимодействие макромолекул в данной системе полимер – растворитель: чем хуже (термодинамически) растворитель для данного полимера, тем больше значение K' . Это связано с большей вероятностью контактов макромолекул, а также сегментов одной и той же макромолекулярной цепи в плохом растворителе, чем в хорошем. Для растворов гибкоцепных полимеров K' не зависит от молекулярной массы и возрастает от 0,35 (в хороших растворителях) до 1,4 (в очень плохих) [11]. В θ -растворителях K' обычно приближается к 0,5 [12]. Найденные значения K' в зависимости от содержания толуола в смеси с ДМФ приведены ниже:

Толуол, об. %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	85	90	95	100
K'	1,33	0,69	0,71	0,75	0,66	0,62	0,50	0,54	0,49	0,51	0,51	0,56	0,72

На рис. 2 представлена зависимость характеристической вязкости растворимой в толуоле фракции и (для сравнения) гомополимера ПС от состава растворителей. Из рисунка следует, что отношения характеристических вязкостей в толуоле к таковым в ДМФ близки для привитого сополимера и для гомополимера ПС (2,50 и 2,48 соответственно). Это свидетельствует о том, что при растворении в чистых растворителях наличие фрагментов ПАА в привитом сополимере не оказывает заметного влияния на конформацию ПС-цепей в растворе. При использовании для растворения смеси растворителей обнаружено резкое отличие хода кривых изменения $[\eta]$ от состава растворителей. Для гомополимера ПС характеристическая вязкость равномерно понижается при увеличении доли ДМФ в составе растворителя, что обусловлено ухудшением качества растворителя. Для привитого сополимера характеристическая вязкость при введении в смесь растворителей до 25–30% ДМФ проходит через максимум, несмотря на ухудшенные качества растворителя для цепей ПС. Этот максимум связан с наличием в полимере этой фракции карбоксилодержащих фрагментов полимера (таблица), для которых ДМФ является селективным растворителем [13].

Максимум на кривой зависимости характеристической вязкости от состава смешанного растворителя можно объяснить с позиций сегрегированной конформации привитого сополимера [14]: в селективном растворителе нерастворимые фрагменты «высаждаются», образуя скрученное ядро, окруженное гибкими нитями растворимых фрагментов. В толуоле растворимыми фрагментами являются цепи ПС, а скрученное ядро образуется из фрагментов ПАА и поликарболовой кислоты (ПАК). Введение ДМФ в толуольный раствор привитого сополимера приводит к разворачиванию карбоксилодержащих цепей привитого сополимера и соответствующему увеличению характеристической вязкости. При дальнейшем увеличении доли ДМФ в смеси характеристическая вязкость уменьшается, по-видимому, в связи с ухудшением термодинамических качеств растворителя.

Обнаруженная нами закономерность изменения характеристической вязкости привитого сополимера ПАА – ПАК – ПС от состава смешанного растворителя и сделанные из нее выводы о конформации его макромолекул в растворе согласуются с литературными данными и данными, полученными при исследовании дифильных сополимеров метакарболовой кислоты с метилметакрилатом [10, 15, 16], 2-этилгексилметакрилата с акриловой кислотой [13], привитого сополимера полиметилметакрилата с ПС и блок-сополимера стирола с изопреном [9].

Структура привитых и блок-сополимеров в разбавленных растворах избирательных растворителей определяет свойства их концентрированных растворов: в результате возможных контактов при повышении концентрации образуются мицеллы, ядро которых, состоящее из совокупности нерастворимых блоков, окружено гибкими растворимыми блоками, т. е. образуется мицелярный раствор, имеющий типично коллоидную природу.

[14]. В связи с изложенным нам представляется правомерным распространить подобное мицелярное строение на водные дисперсии дифильных привитых сополимеров: вода является селективным растворителем гидрофильных фрагментов привитого сополимера и не растворяет его гидрофобные цепи.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
10 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Трахтенберг, Р. Н. Коростылева, Новые полимеры для увлажняющих растворов в офсетной печати, Обзорная информация, «Книга», 1977, вып. 4.
2. Р. Н. Коростылева, С. И. Трахтенберг, Р. В. Визгергт, Химия и химич. технология, 14, 1072, 1972.
3. С. И. Трахтенберг, Р. Н. Коростылева, Р. В. Визгергт, Авт. свид. 366205, 1971; Бюлл. изобретений, 1973, № 7.
4. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 72.
5. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 301.
6. С. И. Трахтенберг, Р. Н. Коростылева, Р. В. Визгергт, Авт. свид. 350799, 1969; Бюлл. изобретений, 1972, № 27.
7. С. И. Трахтенберг, Е. К. Ковалюк, Р. Н. Коростылева, Авт. свид. 447417, 1972; Бюлл. изобретений, 1975, № 39.
8. С. И. Трахтенберг, А. А. Шевченко, Р. Н. Коростылева, Авт. свид. 466271, 1973; Бюлл. изобретений, 1975, № 13.
9. С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., 4, 250, 1962.
10. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
11. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967, стр. 261.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 161.
13. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Д. А. Малышев, Ю. И. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 995, 1973.
14. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 46, 1871, 1977.
15. Е. А. Бектуров, Р. Е. Легкунец, Высокомолек. соед., A12, 626, 1970.
16. Ю. Н. Панов, С. Г. Агранова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 30, 269, 1968.

УДК 541.64:539.2

О СООТНОШЕНИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ В НЕЛИНЕЙНОМ УРАВНЕНИИ МАКСВЕЛЛА

Карцовник В. И., Розенберг Б. А.

Нелинейное уравнение Максвелла в случае одноосного растяжения имеет вид [1-3]

$$E \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\tau_0 \exp[U - \gamma(\sigma - \sigma_\infty)/RT]}, \quad (1)$$

где $\frac{d\varepsilon}{dt}$ — скорость деформации, σ — текущее напряжение, E — модуль Юнга, τ_0 — предэкспоненциальный член в выражении времени релаксации, σ_∞ — равновесное напряжение высокоэластического элемента в модели Александрова — Лазуркина [2], U и γ — энергия активации и структурно-