

УДК 541.64:547.391

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ
АКРИЛАМИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ НА ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Мягченков В. А., Вагапова А. К., Куренков В. Ф., Нагель М. А.

Изучены вязкостные свойства водных растворов сополимеров акриламида – акриловой кислоты различной степени нейтрализации. Сополимеры имели одинаковые значения ММ, степени гидролиза и степени нейтрализации ($\bar{\gamma}=0,5$), а также идентичное ММР и различались лишь неоднородностью по составу. Последнее влияет на константы уравнения Фуосса.

Одна из наиболее важных характеристик сополимеров – неоднородность по составу. Уже на стадии получения сополимеров для корректного описания закономерностей процесса для осложненных случаев сополимеризации необходима, как минимум, информация о неоднородности по составу [1]. В настоящее время недискуссионным является положение о том, что основные макроскопические свойства сополимеров и композиций на их основе зависят от этого фактора не в меньшей степени, чем ММР [1–3]. Говоря о зависимости свойств сополимеров от неоднородности по составу надо особо отметить, что постановка строгих экспериментов во многих случаях затруднена, так как зачастую одновременно с основным эффектом срабатывают и побочные – различие в микроструктуре макромолекул, неидентичность характера ММР различных образцов сополимеров и т. д. Поэтому к настоящему времени в литературе имеются лишь единичные публикации, в которых на количественном уровне проанализировано влияние неоднородности по составу на свойства сополимеров и материалов на их основе [1, 2].

В данной работе на примере конкретной системы сополимеров акриламида (I) с акриловой кислотой (II) различной степени нейтрализации оценено влияние неоднородности по составу на вязкостные свойства разбавленных водных растворов. Из самых общих соображений следует ожидать, что влияние этого фактора на вязкостные свойства растворов будет проявляться тем сильнее, чем больше различия в свойствах компонентов сополимера. Анализируемые сополимеры I–II сформулированному требованию вполне удовлетворяют, поскольку один из компонентов сополимера (акриловая кислота) – ионогенный, а другой (акриламид) – неионогенный.

Хорошо известно [4–6], что для полиэлектролитов размеры макромолекулярных клубков (а значит, и числа вязкости $\eta_{уд}/c$ зависят от ММ, содержания ионогенных групп в макромолекуле α , степени нейтрализации $\bar{\gamma}$, рН, ионной силы I , от особенностей взаимодействия полионов с противоионами, прежде всего от соотношения свободных и связанных противоионов). Помимо прикладного аспекта вязкостные свойства сополимеров I и II интересны и в научном плане, поскольку эти сополимеры – удобные модели слабых полиэлектролитов [7]. Концентрационные зависимости числа вязкости для сополимеров I–II имеют вид, типичный для полиэлектролитов (рис. 1, кривые 1, 2) и достаточно хорошо описываются уравнением Фуосса

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = \frac{A}{1 + B \sqrt{c}} + D,$$

где A, B, D – константы.

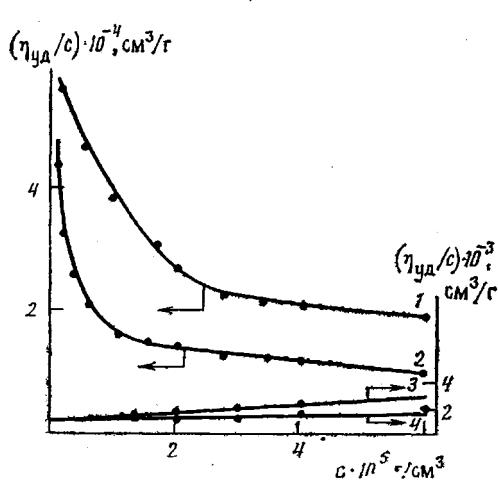


Рис. 1. Зависимости числа вязкости от концентрации для сополимеров I-II ($\alpha=0,28$) с $\gamma=0,7$ (1, 3) и 0,2 (2, 4) в воде (1, 2) и в 1 н. NaCl (3, 4)

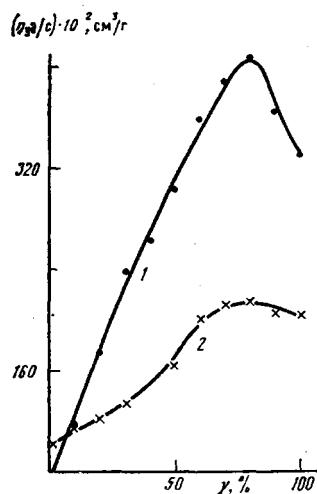
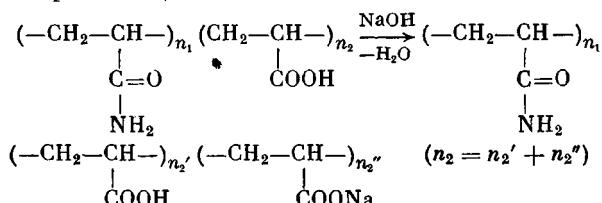


Рис. 2. Зависимости числа вязкости от степени нейтрализации для фиксированных концентраций сополимеров I-II 0,001 (1) и 0,004% (2)

Полиэлектролитные свойства бинарных сополимеров I с акрилатом натрия (III) в существенной мере зависят от содержания ионогенных групп [7], а для фиксированного среднего состава числа вязкости и характер зависимости $\eta_{ud}/c=f(c)$ являются функцией неоднородности сополимеров по составу I-III [8].

Анализируя данные рис. 1, можно отметить, что при введении солевой добавки резко уменьшается соотношение η_{ud}/c ввиду эффекта экранирования одноименно заряженных акрилат-анионов вдоль по цепи макромолекулы, что, естественно, приводит к уменьшению размеров макромолекулярных клубков. В случае водносолевых сред зависимость $\eta_{ud}/c=f(c)$ подчиняется уравнению Хаггинса $\eta_{ud}/c=[\eta]+k'[\eta]^2c$, где k' — константа.

Эффективные размеры макромолекулярных клубков сополимеров I-II, а значит, и числа вязкости, зависят от γ (рис. 1, кривые 1 и 2). Обобщенные данные по зависимости $\eta_{ud}/c=f(\gamma)$ приведены на рис. 2. Наличие максимума на кривых вблизи $\gamma \approx 0,7-0,8$ связано со специфическими особенностями взаимодействия в системе макроанион — противоионы (Na^+). Действительно, как видно из схемы нейтрализации звеньев II в макромолекулах сополимеров I-II,



с повышением γ происходит автоматическое возрастание отношения n_2''/n_2 . Последнее сопровождается изменением соотношений между свободными и связанными противоионами Na^+ в сторону снижения свободных Na^+ , что в конечном итоге сопровождается эффектом поджатия макромолекулярных клубков для $\gamma > 0,7-0,8$ и симбатно этому изменяются и соотношения η_{ud}/c . Отметим, что наличие максимума для зависимостей $\left(\frac{\eta_{ud}}{c}\right)_{c=\text{const}} = f(\gamma)$ имеет место как для $c=0,001$ (кривая 1), так для $c=0,004\%$ (кривая 2).

Для дальнейших экспериментов необходимо было оперировать образцами сополимеров с фиксированным ММР и постоянными значениями

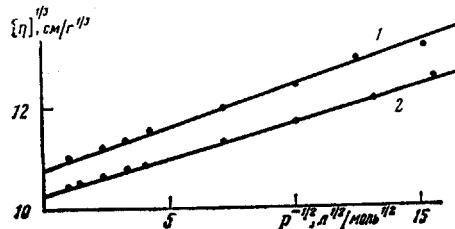


Рис. 3. Зависимость $[\eta]^{1/2}$ от $p^{-1/2}$ для сополимеров с $\bar{\gamma}=0,5$ и $\sigma=0,0448$ (1) и $0,0028$ (2)

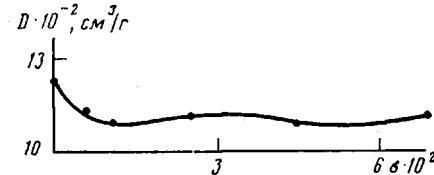


Рис. 4. Зависимость константы D в уравнении Фуосса от неоднородности по составу сополимеров ($\bar{\gamma}=0,5$)

$\sigma=\text{const}$, $\bar{\gamma}=\text{const}$, но различающихся между собой неоднородностью по составу. Столь жесткие требования к образцам предиктованы тем, что вязкость полиэлектролитов зависит от ММ, MMP, α и γ и для «чистой» оценки влияния неоднородности по составу на вязкость разбавленных растворов необходимо стандартизировать указанные параметры.

Для достижения цели приготавливали 11 растворов реперных образцов сополимеров с $\bar{\gamma}=0$ (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,3 (4), 0,4 (5), 0,5 (6), 0,6 (7), 0,7 (8), 0,8 (9), 0,9 (10), 1,0 (11) путем добавления к раствору сополимера I-II расчетных количеств NaOH. Смешением равных объемов одной и той же концентрации сополимеров 1 и 11, 2 и 10, 3 и 9, 4 и 8, 5 и 7 получены образцы с различной неоднородностью по составу, для которых (как и для образца 6) характерна одна и та же средняя степень нейтрализации $\bar{\gamma}=0,5$.

Таким образом, мы имели дело со специфическими тройными сополимерами I-III, для которых характерным отличительным свойством является постоянство микроструктуры амидных последовательностей и общего числа амидных звеньев ($n_1=\text{const}$), неизменность ММ и MMP при переходе от одного образца к другому. Последнее условие всегда выполнялось, так как деструктивные процессы на стадиинейтрализации, как видно из приведенной схемы, были исключены ($n_1+n_2+n_3=\text{const}$). Отмеченная специфика строения макромолекул позволила использовать в качестве количественного критерия неоднородности по составу параметр σ , аналогичный дисперсии по составу для бинарных сополимеров II-III [9, 10]

$$\sigma=\alpha[0,5(\gamma_1^2+\gamma_2^2)-(0,5\gamma_1+0,5\gamma_2)^2],$$

где γ_1 и γ_2 – степени нейтрализации реперных образцов. Для полноты картины необходимо отметить, что в общем случае тройных сополимеров весьма осложнено введение количественных критериев неоднородности по составу [11]. Говоря о зависимости (или независимости) конкретных параметров от неоднородности по составу сополимеров I-III прежде всего необходимо оценить, зависят ли константы A , B и D в уравнении Фуосса от неоднородности по составу или нет.

Для нахождения величины D воспользуемся тем, что, как это следует непосредственно из уравнения Фуосса, $D=[\eta]_\infty$, где $[\eta]_\infty$ – предельное число вязкости для ионной силы $I\rightarrow\infty$. Расчет D осуществляли по величине отрезка, отсекаемого по оси ординат зависимости $[\eta]^{1/2}=f(p^{-1/2})$, где p – нормальность внешнего электролита NaCl. Характер зависимости $[\eta]^{1/2}=f(p^{-1/2})$ для двух выборочных значений σ показан на рис. 3. На рис. 4 показаны обобщенные данные по зависимости $D=f(\sigma)$, из которых следует, что D с учетом ошибки в определении $[\eta]$ практически не зависит от σ . Этот результат в принципе понятен, так как в случае $I\rightarrow\infty$ происходит резкое уменьшение объема макромолекулярных клубков и практически все противоионы Na^+ становятся свободными, независимо от степени нейтрализации макромолекул.

Для нахождения констант A и B в уравнении Фуосса строили зависимость $\left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{c}-D\right)^{-1}$ от \sqrt{c} (рис. 5). Отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, равен A^{-1} , а константа $B=A \text{tg } \beta$, где β – угол наклона прямой. Как видно из рис. 6 константы A и B в уравнении Фуосса зависят от неоднородности по составу – с ее повышением (т. е. величины σ) наблюдается уменьшение параметров A и B .

Наличие функциональных зависимостей $A(\sigma)$ и $B(\sigma)$ может быть понято, если обратиться к физическому смыслу этих параметров. Как известно [12], константа A пропорциональна эффективному объему изо-

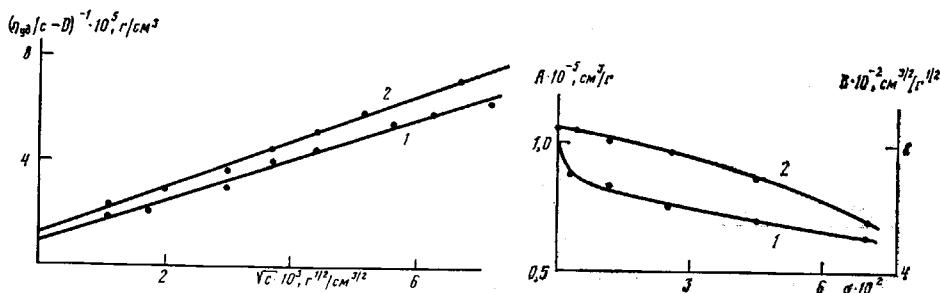


Рис. 5. Зависимости $(\eta_{sp}/c - D)^{-1}$ от \sqrt{c} для сополимеров с $\bar{\gamma}=0,5$ и $\sigma=0$ (1) и $0,0448$ (2)

Рис. 6. Зависимости параметров A (1) и B (2) в уравнении Фуосса от σ для сополимеров ($\bar{\gamma}=0,5$)

лированного макромолекулярного клубка ($c \rightarrow 0$), а константа B является характеристикой взаимодействия в системе полион — противоионы. Появление зависимостей $A(\sigma)$ и $B(\sigma)$ — следствие взаимодействия между собой макромолекул отдельных фракций, различающихся по величине γ . Другими словами, фиксированная макромолекула («реактор») реагирует на появление макромолекулы с другим значением γ перераспределением свободных и связанных противоионов, что сопровождается изменением эффективных размеров макромолекулярных клубков, а значит, меняются и вязкостные показатели системы. Напомним, что указанные эффекты проявляются уже для достаточно разбавленных растворов; во всяком случае условие $[\eta] < 1$ [13] выполняется для всей изученной концентрационной области.

В дополнение к проведенному анализу укажем, что чувствительны в отношении σ не только A и B , но и числа вязкости для фиксированных значений концентрации. Так, для $\sigma \cdot 10^2 = 0; 2,52; 7,0$ $\eta_{sp}/c \cdot 10^4 = 3,02; 2,74; 2,63$ см³/г ($c=0,001\%$) и $1,63; 1,47; 1,42$ см³/г ($c=0,004\%$) при $c=\text{const}$. Таким образом, и на уровне η_{sp}/c прослеживается тенденция снижения числа вязкости с повышением неоднородности сополимеров I—III по составу.

Говоря о зависимости $B=f(\gamma)$, уместно провести аналогию с известной зависимостью константы k' в уравнении Хаггинса от полидисперсности по ММ [14]. Обнаруженные в эксперименте зависимости $A(\gamma)$ и $B(\gamma)$ могут быть в принципе использованы для вынесения суждения по данным вискозиметрического анализа о неоднородности по составу ионогенных сополимеров.

Для получения сополимеров I—III использовали фракцию сополимера I-II с $\alpha=0,28$ и $\bar{M}_n=7,8 \cdot 10^6$. Трехкратным пропусканием через колонку, заполненную смолой КУ-1 в Н-форме, сополимер I—III переведен в сополимер I-II. Ополноте перевода солевых групп в кислотные судили из сопоставления экспериментальных (по данным потенциометрического титрования) и расчетных кислотных чисел. Тройные сополимеры I—III с различной степенью нейтрализации (для всей серии экспериментов $\alpha=0,28$) получены добавлением к раствору расчетных количеств 0,05 н. водного NaOH, при этом расчет рабочей концентрации сополимеров проводили с учетом разбавлений исходного раствора (при введении водного раствора щелочи). Измерения вязкости проводили на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,56 мм, поправка на кинетическую энергию была $<2\%$ и не учитывалась при подсчете числа вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 7. С. 1261.
2. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 255 с.
3. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 12. С. 2247.
4. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965. 772 с.
5. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967. 398 с.
6. Зезин А. Б. // Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 89.
7. Кленина О. В., Лебедева Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2053.
8. Мягченков В. А., Куценков В. Ф., Нагель М. А. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 2. С. 951.

9. Илюмников А. Л., Вырский Ю. Л. / Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1996.
10. Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Френкель С. Я. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 1. С. 147.
11. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 367 с.
12. Гликман С. А. Введение в физическую химию высокополимеров. Саратов, 1959. 387 с.
13. Де Жея П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
14. Рафиков С. Р., Будгов Б. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 328 с.

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

Поступила в редакцию
20.X 1986

INFLUENCE OF CHEMICAL INHOMOGENEITY OF COPOLYMERS
OF ACRYLAMIDE WITH ACRYLIC ACID OF VARIOUS DEGREE
OF NEUTRALIZATION ON VISCOSITY OF DILUTE AQUEOUS
SOLUTIONS

Myagchenkov V. A., Vagapova A. K., Kurenkov V. F., Nagel' M. A.

S u m m a r y

Viscous properties of aqueous solutions of copolymers of acrylamide with acrylic acid of various degree of neutralization have been studied. Copolymers having the same MM, degrees of hydrolysis and neutralization ($\bar{\gamma}=0,5$), identic MMD, but different composition inhomogeneity have different constants of Fuoss equation.