

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 32

1990

№ 3

УДК 541(64+183.12)

© 1990 г. В. В. Рябенко, Д. О. Тимошенко, И. А. Усков

ИЗОИОННОЕ РАЗБАВЛЕНИЕ ПОЛИАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Предложен аналитический метод расчета изоионного разбавления полiamмониевых солей с использованием констант ассоциации макроиона с противоионом и степени диссоциации. Показан неоднозначный характер связывания противоионов полиионом в растворах с различной ионной силой.

Изоионное разбавление (ИР) широко применяют при изучении гидродинамических параметров макромолекул полизелектролитов (ПЭЛ) в растворах [1]. Однако традиционные способы проведения ИР не позволяют определить вклад ПЭЛ в начальную ионную силу раствора I_0 .

В настоящей работе предлагается усовершенствованный метод ИР, чтобы учесть вклад в I_0 собственно ПЭЛ. С этой целью проводили независимое определение параметра ИР m в уравнении Палса – Германса [2]

$$I = c_s + m\gamma c_{\text{пол}}, \quad (1)$$

где c_s — концентрация низкомолекулярного электролита, г-экв/л; $c_{\text{пол}}$ — концентрация ПЭЛ, г/л; γ — переводной коэффициент, г-экв/г полимера.

Прежде m определяли подбором до получения прямолинейной зависимости приведенной вязкости от концентрации. Но вклад ПЭЛ в ионную силу зависит от степени диссоциации ионогенных групп, которая растет с разбавлением. Это приводит к непостоянству m в разбавленных растворах, что осложняет его подбор и снижает надежность результатов [3].

Предлагается вклад ПЭЛ в I_0 выражать через степень диссоциации α , которую определяли согласно работе [4].

Концентрацию поддерживающего электролита и ПЭЛ на кривых ИР рассчитывали по уравнениям

$$I_0 = \alpha \gamma c_{\text{пол}} \quad (2)$$

$$c_{\text{пол}} = (I_0 - I) / \alpha, \quad (3)$$

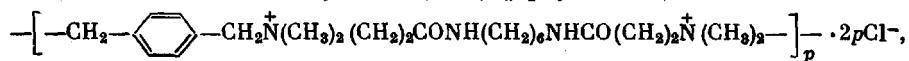
где I — ионная сила раствора электролита, г-экв/л.

На кривых разбавления ПЭЛ водой и растворами низкомолекулярной соли, например KCl , с заданной I находили концентрации ПЭЛ, для которых выполнялось условие

$$\alpha_{I_0} = \alpha_I = \text{const}$$

Это позволяет проводить аналитический расчет ИР, основанный на кривых разбавления (рис. 1).

Исследовали полiamмониевую соль (ПАС) формулы



описанную ранее [4], с $M=4.0 \cdot 10^4$ и константой ассоциации с изолированным противоионом $K_a=960$ (г-экв/л) $^{-1}$, определенными согласно работам [4, 5]. Вискозиметрию проводили на капиллярном вискозиметре ВПЖ-4 с диаметром капилляра 0,54 мм при терmostатировании $\pm 0,01$ К с последующей обработкой данных на ЭВМ.

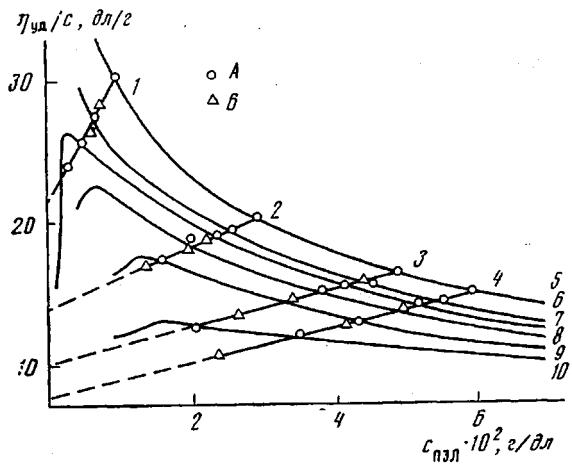


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ от $c_{\text{ПАС}}$ при изоионном разбавлении (A — расчет по уравнению (3), B — экспериментальные значения при $I \cdot 10^3 = 0,33$ (1); 0,75 (2); 1,07 (3) и 1,2 г-экв/л (4) и разбавлении при $c_s \cdot 10^4 = 0$ (5); 0,80 (6); 1,61 (7); 2,41 (8); 3,48 (9) и 4,82 г-экв/л (10)

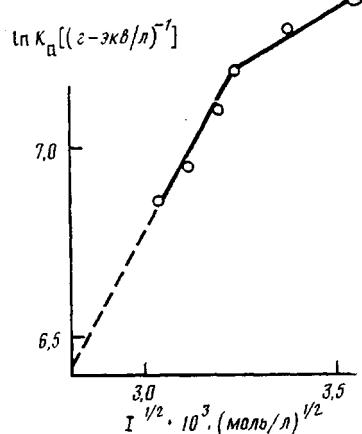


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость кажущейся константы ассоциации от ионной силы системы

При изоионном разбавлении приведенная вязкость $\eta_{\text{пр}}$ линейно растет с концентрацией ПАС (рис. 1)

$$\eta_{\text{пр}} = [\eta]_I + B c_{\text{ПАС}}$$

При этом скорость роста $\eta_{\text{пр}}$ тем больше, чем ниже концентрация поддерживающего электролита, и для данной серии ИР

$$\lg B = \lg \frac{d\eta_{\text{пр}}}{dc_{\text{ПАС}}} = -3,135 - 1,757 \lg c_s$$

В свою очередь $[\eta]_I$, также является функцией концентрации поддерживающего электролита

$$[\eta]_I = 0,0674 c_s^{-0,72},$$

т. е. показатель степени при c_s выше общепринятого значения $-1/2$.

С использованием полученных данных ИР рассчитаны значения кажущихся констант ассоциации (таблица) по формуле

$$K_a = \frac{1 - \alpha}{c_{\text{ПАС}} \alpha^2}$$

Обращает на себя внимание излом на зависимости $\ln K_a$ от $I^{1/2}$ (рис. 2) в изучаемом интервале значений I , который свидетельствует, очевидно,

Расчетные значения K_a в зависимости от ионной силы раствора ПАС

$I \cdot 10^6$, моль/л	α	$I_{\text{ПАС}} \cdot 10^4$, г-ион/л	K_a , (г-экв/л) $^{-1}$	$I \cdot 10^6$, моль/л	α	$I_{\text{ПАС}} \cdot 10^4$, г-ион/л	K_a , (г-экв/л) $^{-1}$
0	0,530	9,21	960±15	24,12	0,465	8,08	1350±80
8,04	0,512	8,89	1046±25	34,85	0,455	7,90	1516±90
16,08	0,491	8,52	1200±60	48,25	0,446	7,75	1610±80

Примечание. $I_{\text{ПАС}}$ рассчитана без учета вклада макроиона, K_a — при $c_{\text{ПЭЛ}} = 1,7368$ г-экв/л; $K_a^* = 608$ (г-экв/л) $^{-1}$.

об изменении характера связывания противоионов макроионом. По-видимому, незначительное увеличение ионной силы в интервале $8 \cdot 10^{-5}$ – $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л приводит только к смещению ионизационного равновесия без заметных конформационных изменений макромолекул ПАС. При концентрациях KCl, обеспечивающих соизмеримый с ПАС вклад в I, наблюдается конформационный переход, связанный с компактизацией полимеров. Прямолинейный участок зависимости $\ln K_a$ от I^{th} до излома описывается уравнением

$$\ln K_a = \ln K_a^0 + nI^{th} \text{ или } K_a = K_a^0 e^{nI^{th}/2},$$

где K_a^0 – истинная константа ассоциации, а n – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс (рис. 2), что соответствует количеству зарядов полимера [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М., 1964. 719 с.
2. Pals P. T. F., Hermans J. J. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. № 3. P. 733.
3. Resanowich A., Goring D. // J. Colloid Sci. 1960. V. 15. № 5. P. 452.
4. Рябенко В. В., Тимошенко Д. О., Варлан К. Е., Платонов В. А., Коровин В. Ю., Рандаревич С. Б. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2058.
5. Светкин Ю. В., Рябенко В. В., Тимошенко Д. О. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 12. С. 1310.
6. Тэнфорд Н. Физическая химия полимеров. М., 1965. 772 с.

Днепропетровский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
28.02.89

УДК 541(128+64)

© 1990 г. Ф. Р. Халафов, Ф. А. Новрузова, Э. Г. Исмайлов,
Б. А. Кренцель

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

Изучен катализитический распад полиизобутилена под действием кислот Льюиса (AlEt_2Cl_2 и AlBr_3) при 20° в *n*-гептане. На основании индифферентности 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина и ингибирующем эффекте O_2 и *n*-бензохинона на катализитический распад, а также результатов ЭПР-исследований сделано заключение о радикально-цепном механизме распада ПИБ.

В последние годы большое внимание уделяют исследованиям взаимодействия различных кислот Льюиса (КЛ) с полимерами непредельных углеводородов и их сополимерами как в растворе, так и в расплаве в широком интервале температур [1–5]. Активации связи C–C в этих полимерах под действием сильных КЛ и реакции катализитического распада представляются весьма интересными как в отношении регулирования ММ и ММР, так и возможности модификации полимеров, а экспериментальные данные в этой области могут пролить свет на особенности процессов катионной и ионно-координационной полимеризации непредельных углеводородов с учетом вторичных реакций образовавшихся макромолекул с КЛ. Существующие представления о деструкции полиолефинов, в частности полимеров изобутилена под действием КЛ, основаны на катионном механизме процесса [1–4]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о возможных механизмах распада макромолекул