

ангидридных полос в области $1800-1810 \text{ см}^{-1}$ (с) и $1740-1750 \text{ см}^{-1}$ (ср). ($\Delta\nu=60 \text{ см}^{-1}$ и соотношение интенсивностей полос соответствуют лит. данным [6].) Образование соединения (III) было подтверждено на модельных реакциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leong K. W., Simonte V., Langer R. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 4. P. 705.
2. Albertsson A. C., Lundmark S. // *Polymer Med. Devices*. 1989. V. 18. № 3. P. 135.
3. Hartmann M., Schulz V., Pinther P. Пат. 270080 ГДР, 1989 // РЖХим. 1990. 5С609 II.
4. Staubli A., Ron E., Langer R. // 197th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet. Dallas, Washington (D. C.), 1989. P. 876.
5. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Кирмелашвили Л. И., Заалишвили М. М. // *Acta Polymerica*. 1985. В. 36. № 1. S. 29.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.

Институт молекулярной биологии
и биохимической физики

Поступила в редакцию
15.05.91

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. А. И. Тарасов, А. М. Афанасьев, М. А. Власова,
В. А. Новожилов

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ РЕДКОСШИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Методом потенциометрического титрования изучено влияние концентрации этанола на конформационные переходы макромолекул редкосшитого полиэлектролита – сополимера акриловой кислоты и тетрааллилпентаэритрита, диспергированного в бинарных водно-этанольных смесях. Зависимости рН от $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$ или рK_a от α (α – степень

нейтрализации полимера, рK_a – константа диссоциации СООН-групп) характеризуются наличием двух плато, границы которых по мере роста концентрации спирта постепенно сближаются. Плато I, расположенное в области невысоких значений α , объясняется двумя конкурирующими процессами: сжатием сферической макромолекулы в результате ухудшения термодинамического качества растворителя, усиливающегося с ростом содержания спирта, и расширением сферы под действием электростатического отталкивания ионизованных групп полимера. Плато II, расположенное в области высоких значений α , обусловлено эффектом конденсации противоионов. Изменения конформации макромолекул полимера в изученных системах связаны также с особенностями структуры водно-спиртовых смесей, изменяющейся в зависимости от состава среды.

Известно [1], что в водных растворах линейных полиэлектролитов конформация макромолекул зависит от наличия гидрофобных групп в полимерной цепи и от степени ионизации α кислотных групп макромолекул. Так, в водных растворах полиметакриловой кислоты (ПМАК) в неионизованном и слабоионизованном состояниях возникает вторичная структура, связанная прежде всего с наличием метильных заместителей. При более высоких значениях α , достигаемых путем дальнейшего добавления нейтрализующего агента, наблюдается конформационный переход, который проявляется в аномальном ходе кривых титрования ПМАК [1].

В отличие от ПМАК молекулы полиакриловой кислоты (ПАК) в водных растворах представляют собой неструктурированные статистические клубки [1, 2]. Следует отметить, что при переходе от линейного к шпигтому полимеру поведение ПАК и ПМАК в водных растворах не меняется [3].

Введение спиртов в водные растворы ПМАК разрушает вторичную структуру за счет конкурирующего гидрофобного взаимодействия спирт — макромолекула [4], и ход кривой титрования имеет плавный характер без изломов. Кривые титрования ПАК в водно-этанольных смесях, наоборот, приобретают более сложный характер: присутствие спирта вызывает появление горизонтального участка — плато в области высоких степеней нейтрализации ($\alpha > 0,5$), а в смесях с преобладанием спирта (более 60 мас.%) заметное повышение кислотности поликислоты наблюдается уже при $\alpha \approx 0,15-0,2$ [5].

Аналогичные исследования спиртовых и водно-спиртовых растворов редкосшитых полиэлектролитов (РСПЭ), содержащих гидрофобные фрагменты сшивающих агентов, практически отсутствуют. Необходимость в таких данных очевидна, учитывая все более широкое применение этого класса полиэлектролитов в различных областях техники. В настоящей работе сделана попытка изучить потенциометрическое поведение дисперсии одного из РСПЭ в водно-этанольных смесях переменного состава.

Использовали сополимер акриловой кислоты (98%) и тетрааллилпентаэритрита (2%) (САКАП), полученный известным методом [6]. Содержание кислотных групп в сополимере, определенное путем потенциометрического титрования, составляло 3,6 мг-экв/г. Потенциометрическое титрование 0,1% дисперсии САКАП проводили в инертной атмосфере в термостатированной при 20° ячейке, используя 0,5 н. раствор NaOH, микробюретку и иономер ЭВ-74. Для оценки надежности процедуры титрования и полученных результатов проводили титрование водных растворов ПАК ($M_n = 2 \cdot 10^5$) различной концентрации (0,5–5 ммоль/л). Результаты этого титрования хорошо согласуются с литературными данными [7], в частности, характеристическая константа диссоциации ПАК pK_a^0 была найдена равной 4,28 (4,18 [7]). Значения pK_a^0 САКАП и ПАК для каждого растворителя получали экстраполяцией pK_a к $\alpha = 0$ в области $\alpha > 0,05$.

Результаты исследований приведены на рис. 1 и 2 и в таблице. Как видно из этих данных, с повышением содержания этанола в смеси pK_a^0 растет, что вызвано снижением полярности среды. Кривая титрования САКАП в воде имеет плавный характер и не отличается от кривых титрования линейной ПАК, а также ПАК, сшитой этилендиметакриламидом [3].

При введении этанола на кривых титрования обнаруживаются два плато: плато I в диапазоне $\alpha \approx 0,2-0,35$ и плато II — в диапазоне $\alpha \approx 0,6-0,85$. Особенно отчетливо изломы проявляются в координатах уравнения Гендерсона — Госсельбаха (рис. 2), что позволяет более надежно определить границы плато. Приведенные в таблице границы плато рассчитаны путем обработки на ЭВМ по специальной программе кривых, представленных на рис. 2. Одновременно наблюдается сближение границ плато I и II: первая точка перегиба кривых титрования, т. е. начало плато I, смещается в сторону больших α , а последняя точка излома, т. е. конец плато II, смещается в противоположную сторону.

Отмеченные выше тенденции в характере изменения кривых титрования с ростом α и увеличением концентрации этанола до 5 моль/л нарушаются при переходе к более концентрированным растворам спирта. Как видно из рис. 1, кривая титрования для дисперсии САКАП в 8,6 м. водном растворе этанола в диапазоне $\alpha = 0,1-0,8$ практически горизонтальна с небольшим минимумом в области $\alpha = 0,38$.

Все дисперсии, приготовленные на основе растворителей с содержа-

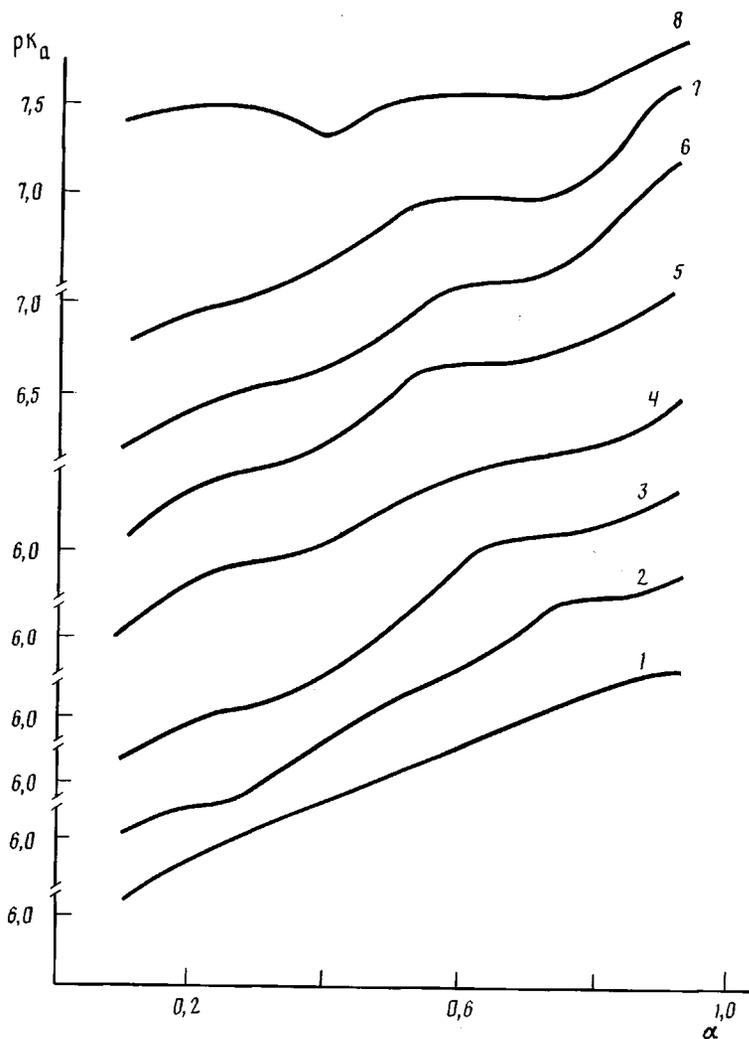


Рис. 1. Кривые титрования дисперсии САКАП в водно-этанольных смесях. Здесь и на рис. 2 концентрация этанола 0 (1); 0,10 (2); 0,25 (3); 0,50 (4); 1,0 (5); 2,0 (6); 5,0 (7) и 8,6 моль/л (8). Во избежание наложения кривых оси ординат смещены относительно друг друга

нием спирта 8,6 моль/л и менее, отличаются хорошей стабильностью во времени во всем диапазоне значений α . При увеличении концентрации спирта до 10 моль/л при степени нейтрализации 0,4 наблюдается агрегация частиц полимера, происходит расслоение системы и выделение осадка. Дальнейшее повышение содержания этанола приводит к выделению полимера в твердую фазу уже в самом начале титрования. В связи с этим системы с содержанием спирта более 8,6 моль/л подробно не исследовались.

Рассмотрим вначале серию кривых титрования, полученных для диапазона концентраций этанола 0–5 моль/л и проявляющих отмеченные выше закономерности в изменении границ плато. Поскольку сшивающий агент исследуемого полимера — тетрааллиловый эфир пентаэритрита четырехфункционален, молекулу САКАП можно представить в виде сферы, провизанной пересекающимися в узлах сшивки хордами. Используя ука-

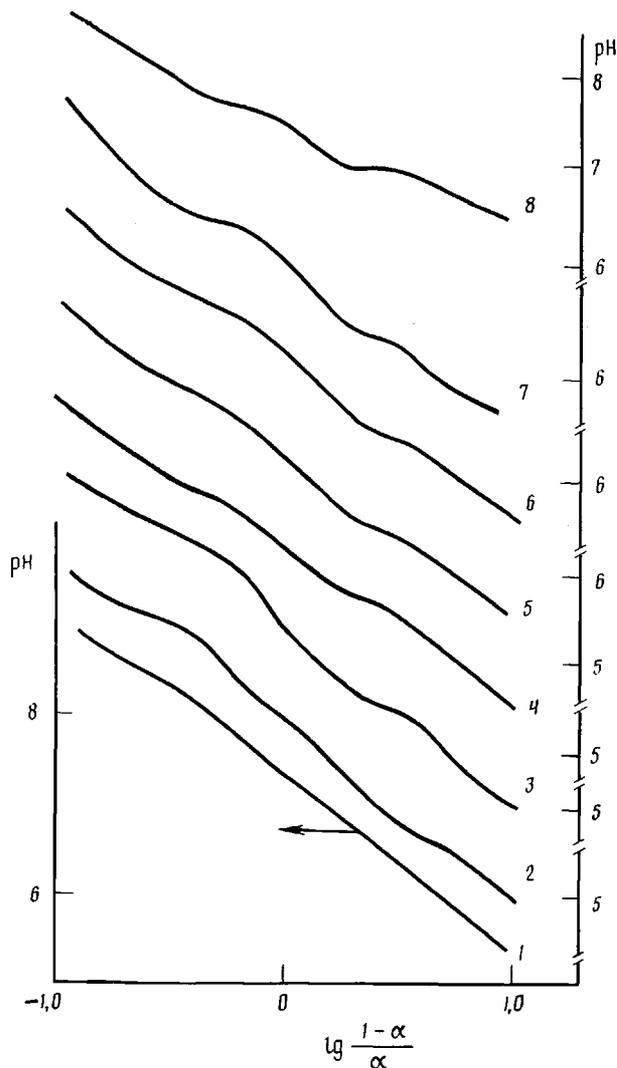


Рис. 2. Зависимость pH от $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$ для водно-этанольной

дисперсии САКАП с различным содержанием этанола

занную модель, появление плато на кривых титрования САКАП при введении спирта можно интерпретировать следующим образом. Появление плато I в области небольших степеней нейтрализации связано с протеканием двух конкурирующих процессов: А — сжатие сферы, содержащей ионизованные группы, в результате ухудшения термодинамического качества растворителя с ростом содержания спирта; Б — расширение сферы под действием электростатических сил отталкивания.

На первых стадиях титрования (область низких значений α) введение спирта в воду подавляет процесс Б, создавая «псевдоторичную» структуру. Начиная с определенной степени нейтрализации вследствие увеличения числа зарядов в макромолекуле процесс Б становится преобладающим: сфера начинает расширяться. Размеры сферы резко увеличиваются, что создает благоприятные условия для отрыва протонов.

Повышение доли спирта в водно-этанольной смеси требует для осу-

Результаты потенциметрического титрования водно-спиртовых дисперсий САКАП и математической обработки данных по уравнению Гендерсона – Госсельбаха

Концентрация этанола		рK _a °	Границы плато, α		Параметры уравнения Гендерсона — Госсельбаха							
моль/л	мол. доли		I	II	подъем I		плато I		подъем II		плато II	
					рK _a	—n	рK _a	—n	рK _a	—n	рK _a	—n
0	0	5,83	—	—	7,05	1,90	—	—	—	—	—	—
0,10	1,8·10 ⁻³	5,79	0,17–0,23	0,75–0,80	6,53	1,50	6,28	1,24	6,75	2,10	7,38	0,73
0,25	4,6·10 ⁻³	6,04	0,20–0,30	0,65–0,80	6,80	1,65	6,52	1,15	7,11	2,53	7,29	1,27
0,50	9,2·10 ⁻³	6,19	0,26–0,34	0,62–0,76	7,15	1,67	6,99	1,30	7,19	2,18	7,41	1,09
1,0	1,9·10 ⁻²	6,24	0,26–0,32	0,58–0,73	7,30	2,05	7,09	1,48	7,40	2,71	7,40	1,32
2,0	3,9·10 ⁻²	6,44	0,25–0,34	0,57–0,69	7,30	1,92	7,10	1,54	7,25	2,65	7,49	1,11
5,0	0,11	6,65	0,26–0,36	0,55–0,70	7,27	1,58	7,34	1,45	7,54	2,35	7,56	1,09
8,6	0,22	6,99	0,17–0,32	0,52–0,72	7,51	1,16	7,52	1,08	7,40	1,92	7,52	1,05

ществления конформационного перехода уже больших затрат энергии, что и приводит к сдвигу начала плато I в сторону больших α . Постепенное вырождение плато I по мере увеличения концентрации этанола можно объяснить возрастанием роли процесса А. При этом конформационный переход одновременно всех элементов сферы становится менее вероятным и определяется статистическими флуктуациями распределения ионизованных групп по элементам сферы.

После завершения конформационного перехода ход кривой титрования отвечает обычной кривой титрования поликислоты в соответствии с увеличением электростатического вклада в величину pK_a . Такой характер процесса сохраняется до появления плато II. В соответствии с предложенной выше моделью САКАП, в области высоких значений α плотность заряда внутри сферы должна быть существенно выше, чем в линейном полианионе, что ведет к конденсации противоионов. В работе [8] дано сравнение теоретически рассчитанных и экспериментальных кривых титрования, полученных для водных растворов линейного полиэлектролита — ПАК. В области $\alpha < 0,5$ расчетные и экспериментальные кривые практически совпадают, а при более высоких значениях α теория дает заниженные значения pK_a .

Авторы свои теоретические расчеты строили с учетом процесса образования ионных пар при высоких α , что влияет на изменение гидратных оболочек ионов. Введение в систему менее полярного этанола снижает диэлектрическую проницаемость ϵ . Это приводит к повышению параметра плотности заряда ζ . Для линейного полиэлектролита $\zeta = e^2 / \epsilon k T b$ (k — постоянная Больцмана, T — температура, b — среднее расстояние между зарядами по оси полиэлектролита) [9]. Можно предположить, что общая тенденция роста ζ при снижении ϵ сохранится и для объемного заряда в сшитой структуре. Следовательно, в рассматриваемом диапазоне концентраций спирта (0–5 моль/л) повышение содержания спирта облегчает конденсацию противоионов. Образование ионных пар в объеме сферы и на ее поверхности при снижении ϵ вызывает изменение формы кривой титрования, которая отвечает теоретическим построениям Сато и Комияма [8]. Данный вывод подтверждается тем, что с увеличением концентрации этанола начало плато II сдвигается в область меньших α . Таким образом, конденсация противоионов начинается при большем среднем расстоянии между заряженными группами, т. е. при меньшей α .

Процесс конденсации противоионов снижает влияние полииона на отрыв очередного протона и удаление его во внешний объем. Кроме того, он может облегчать уход карбоксилат-ионов во внутренний объем сферы и выход оставшихся карбоксильных групп на поверхность сферы, что также облегчает удаление очередного протона.

Ход кривой титрования САКАП в смеси, содержащей 8,6 моль/л этанола, значительно отличается от рассмотренных выше прежде всего снижением pK_a в области $\alpha = 0,32$ – $0,38$. Такое увеличение кислотности оставшихся карбоксильных групп напоминает явление, обнаруженное в водно-этанольных растворах ПАК с содержанием спирта более 52,2 мас. % [5]. Различия в поведении САКАП и ПАК заключается в том, что минимальное значение pK_a для САКАП достигается при $\alpha \approx 0,38$ (для ПАК 0,20) и этому предшествует довольно широкое плато I в области $\alpha = 0,20$ – $0,32$. Правые ветви кривых титрования САКАП и ПАК ($\alpha > 0,4$) близки по своему характеру.

Используя приведенную выше формулу расчета ζ , мы определили, что критическая плотность заряда, при которой начинается конденсация противоионов в 8,6 м. растворе этанола, достигается при расстоянии между зарядами в линейном полиэлектролите 1,0 нм, что соответствует $\alpha = 0,25$. В то же время конденсация противоионов на поверхности сферических

макромолекул САКАП должна начинаться при более низких α , чем для макромолекул линейных полиэлектролитов. В результате плато II на кривой потенциометрического титрования дисперсии САКАП в 8,6 м. растворе этанола должно находиться в области низких значений α . Как видно из рис. 1 и таблицы, на кривой титрования для этой смеси такое плато имеется, хотя формально оно фигурирует под номером I.

Если наше предположение о том, что появление плато I для 8,6 м. раствора имеет в основном ту же природу, что и плато II для растворов этанола с концентрацией 0–5 моль/л, то объяснение дальнейшего хода кривой требует привлечения дополнительных данных, новых идей. В частности, можно предположить, что некоторое понижение pK_a в области $\alpha = 0,32–0,38$ до значений, полученных на первых стадиях титрования ($\alpha < 0,1$), связано с уходом солевых групп сферы и появлением на ее поверхности новых карбоксильных групп, т. е. с «обновлением» поверхности.

В то же время при изменении состава растворителя нельзя не учитывать и другой фактор, который может влиять на поведение растворенных в нем веществ, — структурные особенности растворителя. Известна сложная зависимость физико-химических свойств водно-спиртовых смесей от их состава: максимум вязкости смесей достигается при молярной доле спирта $\chi_{\text{РОН}} \approx 0,2–0,3$ [10], минимум коэффициента самодиффузии [11], акустические свойства [12] и диэлектрическая релаксация [13] сильно меняются при небольших концентрациях воды в спирте или спирта в воде, максимальное значение произведения радиационно-химического выхода и коэффициента экстинкции поглощения сольватированного электрона достигается при $\chi_{\text{РОН}} = 0,02$ [14]. Все эти аномалии связывают с изменением структуры жидкостей при смешивании их друг с другом.

До сих пор влиянию структуры смешанных растворителей (вода + спирт) на свойства полимерных систем не уделялось достаточного внимания, хотя оно, безусловно, должно существовать. Косвенным подтверждением этому являются и некоторые экспериментальные данные, полученные нами. Так, зависимость параметра n уравнения Гендерсона — Госсельбаха для первого участка роста pK_a (область низких значений α) от состава растворителя имеет экстремальный характер, причем максимальное значение n соответствует содержанию спирта 1 моль/л ($\chi_{\text{РОН}} \approx 0,02$).

Не исключена возможность вклада структурных изменений в растворителе и в аномальный ход кривой титрования САКАП в смеси, содержащей 8,6 моль/л этанола ($\chi_{\text{РОН}} \approx 0,2$). Отмеченные факты требуют более детального исследования, в том числе изучения влияния структуры спирта на потенциометрическое поведение РСПЭ в водно-спиртовых дисперсиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасова Т. Н., Ануфриева Е. В., Ельяшевич А. М., Птицын О. Б. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 5. С. 913.
2. Nagasawa M., Myrage T., Kondo K. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 11. P. 4005.
3. Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Тудкин Л. П., Кузнецова И. М., Муравьева Т. Д. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 629.
4. Braud C., Muller G., Fenyo J.-C., Selegny E. // J. Polym. Sci. 1974. V. 12. № 12. P. 2767.
5. Zabor L., Muresan J. // Revue Roum. Chim. 1974. V. 19. № 3. P. 353.
6. Демидов В. Н., Баракова В. А., Сидорова Л. Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. № 10. С. 1665.
7. Kitano T., Kawaguchi S., Ito K., Minakata A. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1598.
8. Satoh M., Komiyama J. // Polymer J. 1987. V. 19. № 10. P. 1201.
9. Manning G. S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 924.

¹ Концентрация этанола в воде, равная 8,6 моль/л, соответствует величине $\chi_{\text{РОН}} = 0,22$.

10. *D'Aprano A., Donato I. D., Caponetti E., Agrigento V.* // *J. Solution Chem.* 1979. V. 8. P. 793.
11. *Hammond B. R., Stokes K. H.* // *Trans. Faraday Soc.* 1956. V. 49. P. 890.
12. *Акрамова М., Шориров О., Нурутдинов Т.* // Докл. АН ТаджССР. 1976. Т. 19. № 1. С. 27.
13. *Bertolini D., Cassettari M., Salvetti G.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 356.
14. *Leu A.-D., Jha K. N., Freeman G. R.* // *Can. J. Chem.* 1983. V. 61. P. 1115.

Московский институт
приборостроения

Поступила в редакцию
20.06.94

УДК 541(127+64+15):547.391

© 1992 г. Р. А. Замыслов, Н. К. Китаева, И. В. Добров

КИНЕТИКА ПРИВИВКИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ К РАДИАЦИОННО-ПЕРОКСИДИРОВАННОМУ ПОЛИЭТИЛЕНУ

Предложена модель и проведен анализ кинетической схемы процесса прививки акриловой кислоты к полиэтиленовой пленке. Рассмотрено влияние концентрации ионов железа в прививочном растворе и пероксидных групп полиэтилена на кинетику прививки. Сопоставлены свойства привитого сополимера с его ММ и числом мономерных звеньев в привитой цепи.

Наиболее эффективным с точки зрения технологии получения тонких ионопроводных пленок (ИПП) является метод прививки мономеров (в основном акрилового ряда) к инертным полимерным пленкам. Обработанные таким способом пленки наряду с механическими свойствами матрицы (эластичность, гибкость, механическая прочность) приобретают новые свойства — адгезию, ионную проводимость, а также способность к модификации за счет функциональных групп мономера. Существенное отличие радиационно-химической привитой полимеризации по сравнению с другими способами иницирования — это возможность равномерного распределения активных центров по толщине и площади образца. Возможны два принципиально различных радиационных способа получения ИПП: на радикалах, полученных прямым облучением системы полиолефин — мономер или на долгоживущих захваченных полимером и способ, основанный на радиационном окислении матрицы и использовании образовавшихся пероксидов (гидропероксидов) для иницирования привитой полимеризации. По первому способу получается материал с более стабильными свойствами, чем по второму, однако технологическое оформление процесса проще для второго варианта, поскольку стадии облучения и прививки разделены. Кроме того, применение окислительно-восстановительных систем значительно снижает рабочую температуру прививки. Процесс получения ИПП, основанный на радиационном окислении, состоит из трех основных стадий: облучение пленки на воздухе, прививка мономера и обработка полученного материала для придания ему целевых свойств.

Цель настоящего сообщения — на примере прививки акриловой кислоты к пероксидированному ПЭ рассмотреть кинетическую схему этого процесса и ее особенности.

Исследование проводили в стеклянном реакторе диаметром 45 мм, объемом 350 мл, и в реакторе из стали 12X18H10T размером 30×120×