

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СЕДИМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, А. А. Горбунов

Исследование концентрационной зависимости скорости седиментации молекул гибкоцепных полимеров в растворах посвящен ряд работ [1—3], тогда как подобные данные, касающиеся жесткоцепных полимеров, весьма немногочисленны [4, 5]. В отличие от первых молекулы жесткоцепных полимеров в результате высокой равновесной жесткости характеризуются значительной протекаемостью, в то же время эффекты исключенного объема для них не играют заметной роли [6].

В данной работе представлены результаты исследования концентрационной зависимости коэффициентов седиментации молекул различных жесткоцепных полимеров в растворах, предпринятого с целью выяснения характера этой зависимости.

Методом скоростной седиментации в зависимости от концентрации исследованы следующие представители класса жесткоцепных [7] полимеров, молекулярные параметры которых были изучены ранее: 1) полибутилизоцианат (ПБИЦ) [8] и полихлоргексилизоцианат (ПХГИЦ) [9] в тетрахлорметане (THM); 2) циклоглинейные (лестничные) полимеры: полифенилсилоксан (ПФС) [10] и полихлорфенилсилоксан (ПХФС) [11] в бензole, полифенилизогексилсилоксан 3:1 (ПФИГС) и поли-3-метилбутен-1-силоксан (ПМБС) [12] в бутилацетате, полифенилизобутилсилоксан (ПФИБС) в циклогексане (ЦГ) [13]; 3) целлюлоза в кадоксене и следующие ее эфиры: фенилкарбамат (ФКЦ) со степенями замещения С.З.=2,2 и 2,6 [14] и этилцеллюлоза (ЭЦ) с С.З.=2,5 [15] в этилацетате,monoфенилацетат (МФАЦ) с С.З.=2,6 в бензole, дифенилфосфонокарбамат (ДФФКЦ) с С.З.=2,6 и бензоат (БЦ) с С.З.=2,2 в диоксане.

Привлекались также литературные данные по зависимостям $S(c)$ для поли- γ -бензил-L-глутамата (γ БЛГ) в диметилформамиде (ДМФ) [16], ПФИБС (1:1) в бутилацетате [5], целлюлозы в кадоксене [17], трибутират целлюлозы (ТБЦ) в метилэтилкетоне [18], уретанцеллюлозы (УЦ) в воде [19], пирата целлюлозы (НЦ) в этилацетате [20, 21], ацетата целлюлозы (АЦ) в ацетоне [22] и для представителя класса жесткоцепных полимеров с гребнеобразной структурой молекул — привитого сополимера ПС — ПММА в бутилацетате [23].

Исследования выполнены на аналитических ультрацентрифугах G-120 и 3130 (фирмы МОМ, Венгрия), оснащенных поляризационно-интерферометрическими приставками [24], в одно- и двухсекторных ячейках, а также в ячейках с искусственно создаваемой концентрационной границей капиллярного типа. Экспериментальные условия — растворитель и температура — оговорены в таблице. Седиментацию изучали в 3—4-кратном интервале предельно малых (но доступных для регистрации) концентраций растворов.

Коэффициенты S рассчитывали по наклону зависимостей $\lg x$ (x — абсцисса максимума или второй момент распределения $\partial c / \partial x$) от времени, которые были прямоугольными. Полученные величины практически не зависели от скорости вращения ротора $n = (30-55) \cdot 10^3$ об/мин, совпадая друг с другом в пределах 3%.

В области малых концентраций ($c < 1/[\eta]$) концентрационная зависимость седиментации макромолекул обычно представляется линейной зависимостью S^{-1} от c [1, 25]

$$S^{-1} = S_0^{-1} (1 + k_s c), \quad (1)$$

где k_s — параметр концентрационной зависимости, величина которого для всех полимеров монотонно увеличивается с ростом S_0 по мере увеличения ММ фракций: на рис. 1 k_s представлен в зависимости от характеристической константы седиментации $[S] = \frac{S_0 \eta_0}{1 - \bar{v} \rho_0}$, значения $\eta_0 / 1 - \bar{v} \rho_0$

даны в таблице.

Экспериментально была обнаружена [26] и теоретически объяснена [2] пропорциональность параметра k_s величине характеристической вязкости $[\eta]$

$$k_s = \gamma [\eta] \quad (2)$$

Седиментационные характеристики жесткоцепных полимеров в растворах

Образец, №	Полимер	Растворитель	T, °C	M · 10 ⁻³	$\frac{\eta_0}{1 - \varphi_{\rho_0}}$	M _A · 10 ⁻³	$\gamma = \frac{k_s}{[\eta]}$	A, Å	Примечание
1	ПБИЦ	ТХМ	20	253–1380	-2,23	51	0,30–0,45	1000	
2	ПХГИЦ	»	20	50,6–306	-3,64	32	0,15–0,35	420	
3	ПγБЛГ	ДМФ	25	18–435	3,25	35	0,8–0,2	2400	
4	ПХФС	Бензол	21	124–1600	1,39	39	0,7	300	
5	ПМБС	Бутилацетат	24	760	2,90	22	0,3–0,5	220	
6	ПФС	Бензол	20	88–810	1,81	14	0,75–1,0	140	
7	ПФИГС	Бутилацетат	24	280–500	2,16	(12)	0,30–0,50	(120)	Φ:Г=3:1
8	ПФИБС	»	24	114–2290	2,79	9,5	0,7–1,7	100	[5]
9	ПС – ПММА	»	21	600–7600	3,28	45	>1,7	100–170	[23, 35]
10	»	»	21	600–7600	3,28	45	1,2–1,8	100–170	n→0
11	НЦ	Этилацетат	20	93–1500	0,92	17	0,8–0,2	300	[20]
12	»	»	30	41–573	0,78	13	1,35–0,53	234	[21]
13	АЦ	Ацетон	27	10–194	0,65	13	0,26–0,63	(250)	[22]
14	ДФФКЦ	Диоксан	26	450–1700	3,60	37	0,6±0,4	270	C.З.=2,6
15	ТБЦ	МЭК	20	74–1700	1,27	14	0,8–1,1	260	[18]
16	ФКЦ	Этилацетат	25	280–2500	1,13	17,5	0,85±0,40	200–250	C.З.=2,2 и 2,6
17	БЦ	Диоксан	26	194–660	3,51	17,5	0,8±0,2	230	C.З.=2,2
18	УЦ	Вода	22	200–2400	2,93	47,5	0,4–0,9	200	[19]
19	МФАЦ	Бензол	26	230–5400	1,83	19	1,2±0,5	210	C.З.=2,6
20	ЭЦ	Этилацетат	24	19–29,5	1,70	8,1	1,0±0,4	180	C.З.=2,5
21	Целлюлоза	Кадоксен	20	7,5–380	2,88	3,1	1,3±0,3	100	Давная работа и [17]

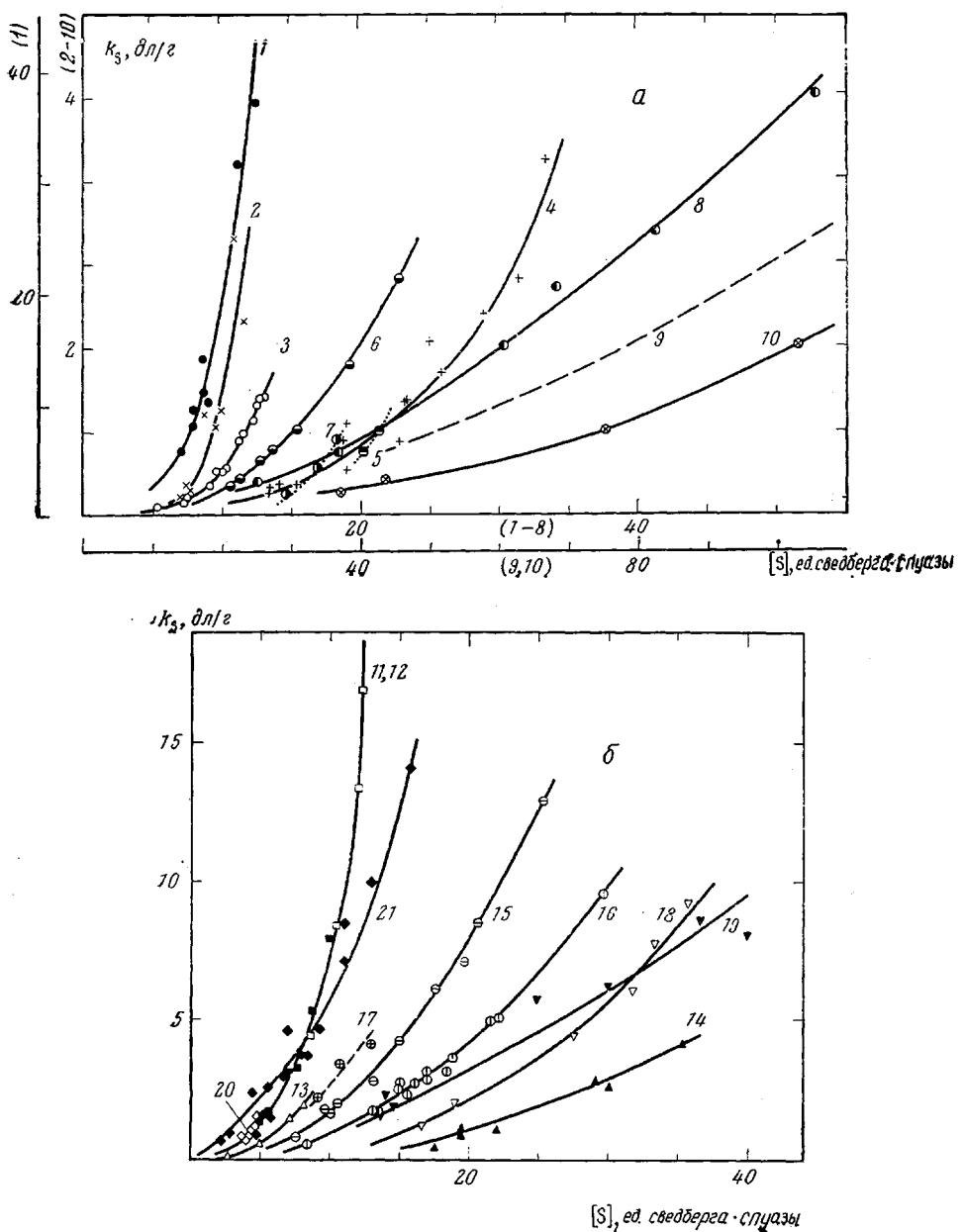


Рис. 1. Зависимость концентрационного параметра k_s от характеристической константы седиментации $[S]$ молекул жесткоцепных полимеров (кривые 1–10 – а; 11–21 – б); здесь и на рис. 2 обозначения соответствуют номеру образца полимера в таблице

Большое число полимеров удовлетворяет выражениям (1) и (2), причем для гибкоделенных полимеров в термодинамически хороших растворителях $\gamma \approx 1,7$ [2, 27]. Экспериментальные значения γ для жесткоцепных полимеров меньше 1,7 (рис. 2) и (на фоне значительного разброса точек) проявляют тенденцию к понижению приблизительно от 1,3 до 0,15 по мере уменьшения длины молекулярной цепи, выраженной в числе $N=L/A=M/M_A$ статистических сегментов Кунна моделирующей цепи, от

300 до 1,5 (в области $N < 1$ для П γ БЛГ наблюдается [16] обратный ход). Значения ММ сегментов $M_A = AM_0/\lambda$ (где M_0 и λ — масса мономерного звена и проекция его длины на направление цепи) и длин сегментов A даны в таблице. Такое изменение γ с N (или M) в настоящее время не имеет теоретического объяснения.

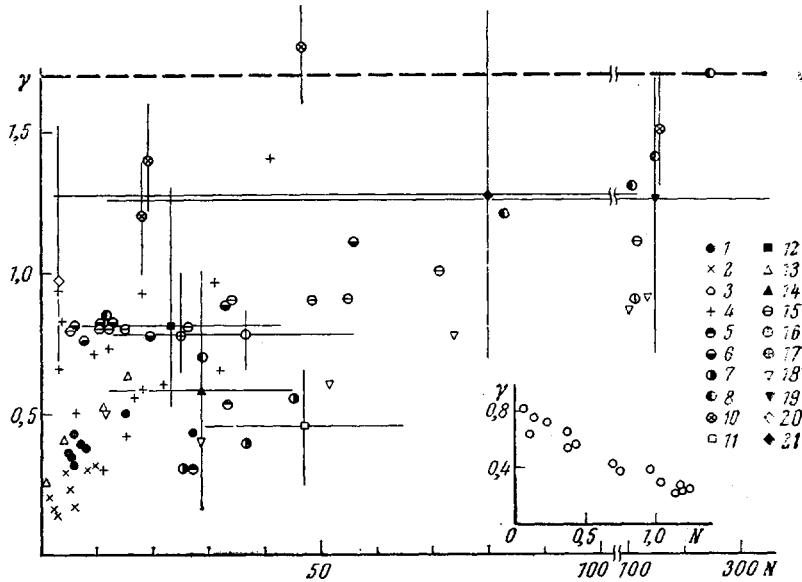


Рис. 2. Экспериментальные значения параметра $\gamma = k_s / [\eta]$ в зависимости от приведенной длины молекулярной цепи $N = L/A = M_A^{-1} \cdot M$ жесткоцепных полимерных молекул

Действительно, при моделировании полимерной молекулы гидродинамически эквивалентной сплошной сферой для γ было получено [1, 2, 26] выражение

$$\gamma = K \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{(6\pi)^3} \frac{P_0^3}{\Phi_0}, \quad (3)$$

где N_A — число Авогадро, P_0 и Φ_0 — гидродинамические постоянные Флори, K — коэффициент. Заменим P_0^3/Φ_0 на гидродинамическую постоянную [28] $A_0 = R([\eta]/M^2)^{1/2}[S] = k\Phi_0^2/P_0$, где k — константа Больцмана

$$\gamma = K \frac{4\pi}{3} \frac{N_A k^3}{(6\pi)^3} A_0^{-1} \quad (4)$$

Численный коэффициент K для непроницаемых сферических молекул $K = 55/8$ [1], для проницаемых — величина K лежит между 2 и 3 [29]. Из уравнения (4) следует, что изменение γ должно сопровождаться изменением A_0 . Экспериментальные данные показывают, однако, что величина A_0 мало чувствительна к изменению ММ и равновесной жесткости молекулярных цепей [8—15]. К этому же выводу приводят и теории учета влияния протекаемости макромолекул на параметры Φ [30] и P [31], развитые для модели персистентного цилиндра.

Таким образом, установленный экспериментально факт уменьшения параметра γ концентрационной зависимости $S(c)$ с уменьшением длины жесткоцепных полимерных молекул (и соответственно с увеличением их протекаемости) не согласуется с выражением (3) даже при введении поправок на протекаемость макромолекул [27, 32, 33]. Настоящий вывод

предостерегает от использования уравнений (1) и (2) с универсальной величиной γ для расчета S_0 по коэффициенту седиментации S , определенному при одной концентрации раствора.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
29 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Burgers, Proc. Nat. Acad. Sci. Amsterdam, **44**, 1045, 1177, 1941; **45**, 9, 26, 1942.
2. M. Wales, K. E. Van Holde, J. Polymer Sci., **14**, 81, 1954.
3. A. Haug, G. Meyerhoff, Makromolek. Chem., **53**, 91, 1962; G. Meyerhoff, Makromolek. Chem., **72**, 214, 1964; J. H. Billick, J. Polymer Preprints, **5**, 855, 1964; M. Kaljus, Ann. Soc. chim. polon., **39**, 309, 1965; S. Imai, J. Chem. Phys., **50**, 1141, 1969; **52**, 4212, 1970; V. Petrus, I. Danihel, M. Bohdanecký, IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry, Leiden, 1970; Europ. Polymer J., **7**, 143, 1971; B. C. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщикова, Вестник ЛГУ, **16**, 59, 1973.
4. J. Kawade, I. Watanabe, Biochim. et biophys. acta, **19**, 543, 1956; J. E. Hearst, J. Vinograd, Arch. Biochem. and Biophys., **92**, 206, 1961; J. Eigner, C. Schildkraut, P. Doty, Biochim. et biophys. acta, **55**, 13, 1962; J. M. Peterson, J. Chem. Phys., **40**, 2680, 1964.
5. В. С. Сказка, В. М. Ямщикова, Высокомолек. соед., **A15**, 213, 1973; Plaste und Kautschuk, **20**, 24, 1973.
6. В. Н. Цветков, Успехи химии, **38**, 1675, 1969.
7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A16**, 944, 1974.
8. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пекер, Ю. П. Гетманчук, П. Н. Лавренко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., **A16**, 566, 1974.
9. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, А. А. Горбунов, Т. В. Пекер, Е. В. Корнеева, Э. П. Астапенко, Ю. П. Гетманчук, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A17**, 1917, 1975.
10. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, П. Н. Лавренко, Е. В. Корнеева, Высокомолек. соед., **A15**, 2110, 1973.
11. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, С. В. Бушин, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **B17**, 593, 1975.
12. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., **A14**, 369, 1972; В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, С. В. Бушин, Э. Н. Захарова, А. А. Горбунов, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., **A15**, 872, 1973.
13. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, А. И. Григорьев, Высокомолек. соед., **B17**, 319, 1975.
14. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, П. Н. Лавренко, Л. И. Куценко, Europ. Polymer J., **10**, 563, 1974; П. Н. Лавренко, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., C **44**, 217, 1974; Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Куценко, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., **A17**, 61, 1975; Л. Н. Андреева, П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **B17**, 326, 1975.
15. Е. И. Рюмцев, Ф. М. Алиев, М. Г. Витовская, Э. У. Уринов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A17**, 2676, 1975.
16. H. Fujita, A. Teramoto, T. Yamashita, K. Okita, Sh. Ikeda, Biopolymers, **4**, 781, 1966; A. Teramoto, T. Yamashita, H. Fujita, J. Chem. Phys., **46**, 1919, 1967.
17. D. Henley, Arkiv Kemi, **18**, 327, 1961.
18. С. Я. Любина, С. И. Кленин, И. А. Стрелина, А. В. Троицкая, В. И. Курляндина, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A15**, 691, 1973.
19. Э. Н. Захарова, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщикова, Вестник ЛГУ, **16**, 55, 1970.
20. S. Newman, L. Loeb, C. Conrad, J. Polymer Sci., **10**, 463, 1953.
21. M. L. Hunt, S. Newman, H. A. Scheraga, P. J. Flory, J. Phys. Chem., **60**, 1278, 1956.
22. S. J. Singer, J. Chem. Phys., **15**, 341, 1947.
23. А. Н. Черкасов, Т. Н. Осицова, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., **A10**, 1348, 1968.
24. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575, 1962; **A9**, 1249, 1967; В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., **A13**, 2251, 1971.
25. O. Lamm, Acta chem. scand., **7**, 173, 1953.
26. S. Newman, F. Eirich, J. Colloid. Sci., **5**, 541, 1950.
27. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., **36**, 2995, 1962.
28. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 418.
29. C. W. Pyun, M. Fixman, J. Chem. Phys., **41**, 937, 1964.
30. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, **7**, 128, 1974.
31. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, **6**, 407, 1973.
32. K. Kamide, T. Kawai, Chem. High Polymers (Japan), **19**, 444, 1962.

33. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
 34. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штеникова, В. Р. Глущенкова, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965.
 35. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 878, 1965; В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин, Высокомолек. соед., A13, 2011, 1971.

УДК 541.(64+127):546.131

РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Р. А. Папко, В. С. Пудов

В настоящее время общепризнано, что хлористый водород катализирует дегидрохлорирование ПВХ и оказывает существенное влияние на кинетику и механизм всего процесса деструкции ПВХ. Тем не менее в литературе отсутствуют данные о растворимости HCl в ПВХ и об изменении этой величины в ходе деструкции полимера.

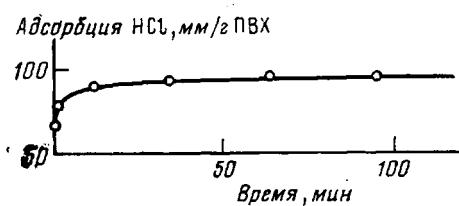


Рис. 1

Рис. 1. Изменение давления HCl в сосуде в процессе сорбции HCl поливинилхлоридом
 Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента растворимости HCl (σ) в ПВХ

В настоящей работе измерен коэффициент растворимости HCl в ПВХ и в образцах полимера, подвергшихся термической деструкции.

В опытах использовали ПВХ марки М-64 без дополнительной очистки. HCl получали разложением ПВХ при 200°. Растворимость HCl в полимере определяли манометрическим методом по уменьшению давления HCl в сосуде объемом V_0 , содержащем навеску полимера g . Коэффициент растворимости σ определяли как отношение концентраций HCl в полимере и в газе и вычисляли по формуле

$$\sigma = \frac{P_0 V_0 - P_1 (V_0 - \Delta V)}{P_1} \frac{\rho}{g} \quad (1)$$

Здесь P_0 и P_1 — начальное и равновесное давления HCl, V_0 — начальный объем системы, а ΔV — его изменение вследствие поднятия столбика ртути в манометре; ρ — плотность полимера.

На рис. 1 представлено изменение давления HCl в сосуде при сорбции HCl полимером. Коэффициент растворимости, рассчитанный по формуле (1), оказывается равным $5 \pm 0,5$ при 20°. Его температурная зависимость показана на рис. 2. Темплота растворения HCl в ПВХ, определенная из этих данных, равна 10 ± 1 ккал/моль.

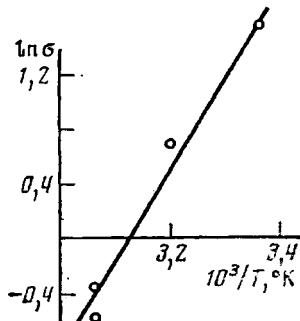


Рис. 2