

О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕДИМЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Павлов Г. М., Френкель С. Я.

Исследование концентрационной зависимости коэффициентов седиментации S служит для определения характеристик изолированных макромолекул (S_0 , M , коэффициента поступательного трения f_0), а также представляет собственный интерес при изучении межмолекулярных взаимодействий в растворе полимера.

Концентрационная зависимость S при концентрациях $c < [\eta]^{-1}$ хорошо описывается соотношением [1, 2]

$$S^{-1} = S_0^{-1} (1 + K_s c + \dots)$$

K_s , как известно [3, 4], есть функция удельного объема макромолекулярного клубка

$$K_s = \Lambda \frac{N_A}{M} V,$$

где V — объем макромолекулярного клубка, Λ — безразмерная величина, зависящая от гидродинамического и термодинамического взаимодействия полимер — растворитель [4, 5]. Величину K_s можно связать с любой характеристикой, зависящей от размеров клубка, например с $[\eta]$ [6].

При исключении влияния концентрации на величину S удобно пользоваться соотношением между K_s и S_0 [7–9], которое, как правило, выражают графически, либо эмпирическими уравнениями [10, 11], справедливыми лишь для конкретной системы в ограниченном интервале значений S_0 .

Используя прием гидродинамически эквивалентной сферы [4, 6], нетрудно показать, что

$$K_s = \frac{\Lambda}{N_A^2} \cdot \frac{4\pi}{3(6\pi)^3} \cdot \left(\frac{1 - \bar{V}\rho_0}{\eta_0} \right)^3 \cdot \frac{M^2}{S_0^3} \quad (1)$$

Это соотношение позволяет определить M при некоторых допущениях по значениям S_0 , K_s и \bar{V} , что было впервые показано в работе [6], а недавно и в работе [12].

Используя соотношения типа Марка — Куна — Хаувинка

$$S_0 = KM^\beta, \quad (2)$$

получаем из уравнения (1)

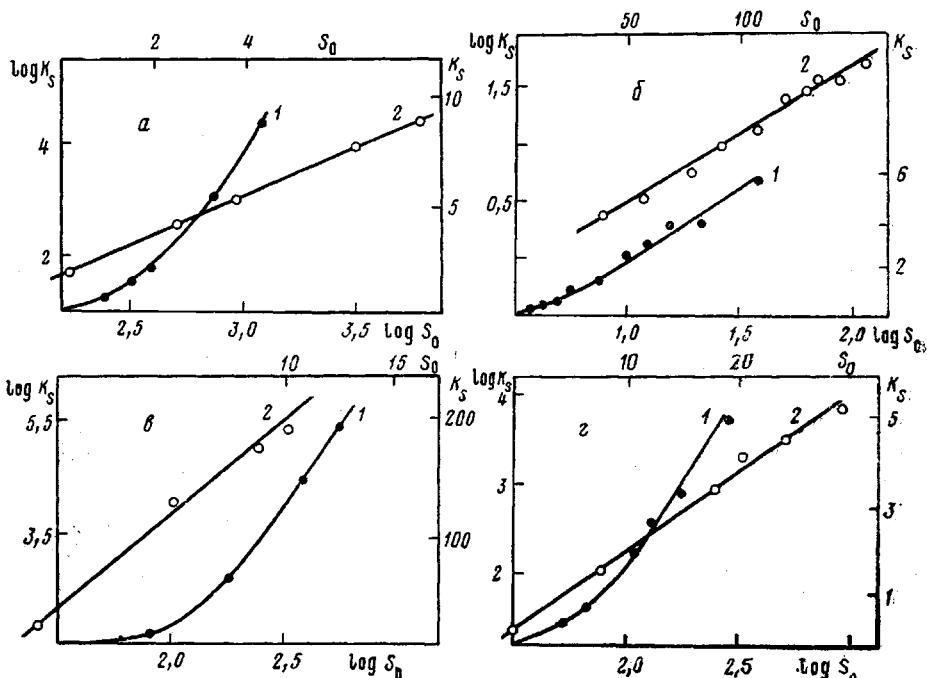
$$K_s = \gamma_s S_0^{\frac{2-3\beta}{\beta}}, \quad (3)$$

где

$$\gamma_s = \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{\Lambda}{(6\pi)^3} \cdot \left(\frac{1 - \bar{V}\rho_0}{\eta_0} \right)^3 \cdot \frac{K^{-2/\beta}}{N_A^2}$$

Соотношение (3) устанавливает общий тип зависимости K_s от S_0 . В случае θ -систем $\beta = 0,5$ и K_s — линейная функция S_0 , что хорошо выполняется на опыте, например в работах [7, 13].

Во всех других случаях (объемные эффекты, повышенная жесткость цепей) $\beta < 0,5$ и $(2 - 3\beta/\beta) > 1$. Из выражения (3) следует, что наклон зависимости K_s от S_0 в двойном логарифмическом масштабе однозначно связан с показателем степени β в уравнении (2).



Зависимости $K_S \cdot 10^{-1}$, м²/кг от $S_0 \cdot 10^{13}$, с (1) и $\log K_S$ от $\log S_0$ (2) для систем полиизобутилен – циклогексан [14] (а), ПММА – ацетон [15] (б), ацетат целлюлозы – ацетон [18] (в), циклолинейный полифенилизобутилсилоксан – бутилацетат [19] (г)

Выполнение зависимости (3) проиллюстрируем несколькими примерами, представленными графически (рисунок) и в виде таблицы.

Параметры β в уравнении $S_0 = KM^\beta$

Полимер – растворитель	β из уравнения		Литература
	(2)	(3)	
Полиизобутилен – циклогексан	0,41	0,42	[14]
ПММА – ацетон	0,47	0,47	[15]
ПС – хлороформ	0,44	0,44	[16]
ПС – метилэтилкетон	0,47	0,44	[16]
ПС – циклопентан	0,50	0,50	[13]
Оксиэтилцеллюлоза – вода	0,44	0,40	[17]
Ацетат целлюлозы – ацетон	0,37	0,33	[18]
Уретанцеллюлоза – вода	0,36	0,36	[19]
Циклолинейный полифенилизобутилсилоксан – бутилацетат	0,45	0,42	[19]
Поли- γ -бензилглутамат – ДМФ	0,27	0,29	[20]

Установление типа зависимости K_S от S_0 , во-первых, облегчает ее использование при исключении влияния концентрации по данным, полученным при конечной концентрации, во-вторых, позволяет определить β , что необходимо при оценке полидисперсности образцов по дисперсии седиментационной границы [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 445.
2. Fujita H. Foundation of Ultracentrifugal Analysis. N. Y.: Wiley-Intersci, 1975, p. 50.
3. Burgers Y. Proc. Ned. Acad. Wet., 1945, v. 45, № 2, p. 126.
4. Pyin C. W., Fizman M. J. Chem. Phys., 1964, v. 4, № 4, p. 937.

5. *Ymai S. J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, № 5, p. 2116.
6. *Wales M., van Holde K. J. Polymer Sci.*, 1954, v. 14, № 1, p. 81.
7. Фракционирование полимеров / Под ред. Кантова М. М.: Мир, 1971, с. 224.
8. *Ямщиков В. М., Сказка В. С. Вестник ЛГУ. Серия физич. и химич.*, 1973, вып. 2, № 10, с. 144.
9. *Нефедов П. П., Лазренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров.* Л.: Химия, 1979, с. 20.
10. *Некрасов И. К. Успехи химии*, 1979, т. 48, вып. 7, с. 1309.
11. *Берг А. А., Козлов В. Г., Будтов В. П., Монаков Ю. В. Высокомолек. соед. А*, 1980, т. 22, № 3, с. 543.
12. *Rowe A. I. Biopolymer*, 1977, v. 16, № 11, p. 2595.
13. *Nyström B., Roots J., Bergman R. Polymer*, 1979, v. 20, № 2, p. 157.
14. *Mandelkern L., Krigbaum W. R., Scheraga N. A., Flory P. J. J. Chem. Phys.*, 1952, v. 20, № 9, p. 1392.
15. *Schulz G. V., Cantow H. J., Meyerhoff G. J. Polymer Sci.*, 1953, v. 10, № 1, p. 72.
16. *Newman S., Eirich F. J. Colloid Sci.*, 1950, v. 5, № 6, p. 541.
17. *Polymer Handbook / Ed. Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: Wiley-Intersci*, 1975, Second edn., p. IV.
18. *Singer S. Y. J. Chem. Phys.*, 1947, v. 15, № 6, p. 341.
19. *Сказка В. С., Ямщиков В. М. Высокомолек. соед. А*, 1973, т. 15, № 1, с. 213.
20. *Fujita H., Teramoto A., Yamashita T., Okita K., Ikeda S. Biopolymers*, 1966, v. 4, № 7, p. 781.

Научно-исследовательский
институт физики при Ленинградском
государственном университете
им. А. А. Жданова
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
12.XI.1980

УДК 541.64:547.458.81

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОБЛАДАЮЩЕГО СВОЙСТВАМИ ПОЛИАМФОЛИТА

Ле Чау Тхань, Пененжик М. А., Вирник А. Д.

Модифицированные целлюлозные материалы, обладающие ионообменными свойствами, широко используются для препаративных и аналитических целей [1], а в последние годы и в промышленности [2].

Производные целлюлозы с амфотерными свойствами обычно получают двухстадийным способом [3]. Нами разработан простой одностадийный способ синтеза такого производного целлюлозы путем прививки бромистого N-(диметил-карбоксиметил)аммоний-этилметакрилата (ДЭМ), который может быть осуществлен по непрерывной схеме. Иницирование реакции привитой полимеризации при этом методе основано на реакции передачи цепи от радикалов, образующихся при разложении персульфата аммония. ДЭМ был синтезирован по методике [4].

Для синтеза привитого сополимера целлюлозный материал обрабатывали 2 мин при 20° 30%-ным водным раствором ДЭМ, содержащим 1% персульфата аммония, отжимали и нагревали 30 мин при 100° в среде водяного пара. pH раствора мономера варьировали от 2,0 до 9,0. Образующийся в результате побочной реакции гомополимер и следы оставшегося мономера экстрагировали кипящей водой. Количество привитого к целлюлозе ДЭМ было максимально при использовании для обработки целлюлозного материала раствора мономера с pH 9,0 и составляло 22,1% (от массы целлюлозы). Эффективность прививки 50%.

Реакция привитой полимеризации может быть проведена также при нагреве целлюлозного материала, обработанного раствором мономера, содержащим инициатор радикальной полимеризации, в термокамере в течение 10 мин при 120°. Однако в этом случае эффективность прививки не превышает 30%.

Описанный выше метод может быть использован для прививки ДЭМ и к некоторым другим полимерам (например, к поливинилловоому спирту).