

7. Радзявицюс К. И., Шатаева Л. К., Самсонов Г. В., Жукова Н. Г., Зорина А. И., Ласкорин Б. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1066.
8. Horak D., Švec F., Bleha M., Kalal J. Angew. Makromol. Chemie, 1981, v. 95, № 1, p. 109.
9. Gregor H. P., Hamilton M. J., Bechner J., Bernstein F. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 9, p. 874.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.V.1982

УДК 541.64:532.77

САМОДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ И РАСПЛАВЕ

Маклаков А. И., Двойников Н. К.

Известно, что исследование вязкости растворов полимеров дает информацию о подвижности в системе в целом. Изучение же самодиффузии в растворах методом протонного ЯМР с дейтерированными или апротонными растворителями позволяет получить сведения о трансляционной подвижности только макромолекул. К настоящему времени этот тип подвижности макрочепей даже небольшой $M=10^3-10^4$ изучен недостаточно.

Цель работы – рассмотреть особенности самодиффузии молекул полиэтиленгликоля (ПЭГ) в растворах с апротонными растворителями и в расплаве.

Изучали ПЭГ с $\bar{M}_n=2000$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,1$ (производство фирмы «Fluka AG-Buchs SG») с концевыми группами $-OH$ и $-NH$, т. пл. 53°. Растворителями служили дейтерированные бензол, ацетон, хлороформ и вода Всесоюзного объединения «Изотоп», а также CCl_4 марки х.ч. Исследовали расплав и растворы ПЭГ, содержащие одну и ту же объемную долю полимера $\varphi_2=0,63$. Концентрация ПЭГ в бензольных растворах изменялась от 0,24 до 0,87. Измерения проводили в аморфизованных растворах, хотя образцы склонны к кристаллизации [1]. С целью предотвращения этого процесса образцы перед измерениями выдерживали при 70° в течение 2 ч, причем исследовали лишь совершенно прозрачные системы. Коэффициенты самодиффузии D ПЭГ измеряли методом ЯМР с применением импульсного градиента магнитного поля в интервале температур 15–100° [2]. Время диффузии 30 мс.

Температурные зависимости D молекул ПЭГ в растворах с различными растворителями при $\varphi_2=0,63$ и в расплаве представлены на рис. 1. Видно, что для их описания справедливо уравнение типа Аррениуса

$$D=D_0 \exp(-E_D/RT),$$

где E_D – энергия активации самодиффузии ПЭГ.

Величины D и E_D зависят от природы растворителя. Наименьший D и наибольшая E_D наблюдаются в расплаве. Концентрационные зависимости D в бензольных растворах при трех различных температурах представлены на рис. 2 и удовлетворительно описываются соотношением

$$D=D'_0 \exp(-\alpha\varphi_2),$$

где α – параметр, практически не зависящий от T .

Величина E_D слабо зависит от концентрации полимера при $\varphi_2<0,6$ и возрастает с увеличением ее в области $\varphi_2>0,6$.

ПЭГ является одним из наиболее гибкоцепных полимеров. Рассматриваемый образец содержит ~137 связей C–C и C–O в молекуле. Параметр его статистической жесткости в θ-условиях $C_{137}=\bar{h}^2/h_{cc}^2=3,7$ [3], где \bar{h}^2 и h_{cc}^2 – средние квадраты расстояний между концами реальной и свободносочлененной макромолекулы соответственно. Размер сегмента Куна A найти не удалось. Однако для ПЭ с таким же содержанием связей C–C и в тех же условиях $C_{137}=6,7$ [3], а величина $A=2,1 \cdot 10^{-9}$ м [4]. Проведенное

сравнение величин C_{137} для этих двух полимеров позволяет считать, что A для ПЭГ в идеальном растворителе составляет $\sim(1,0-1,5) \cdot 10^{-9}$ м. Таким образом, цепь ПЭГ должна содержать $\sim(6-11)$ сегментов, и можно утверждать, что в этом сравнительно низкомолекулярном полимере поступательное движение макромолекул должно осуществляться по сегментальному механизму. Но так как ММ участка цепи между зацеплениями для расплава ПЭГ составляет 3000 [5], эффект зацеплений не должен влиять на процесс самодиффузии.

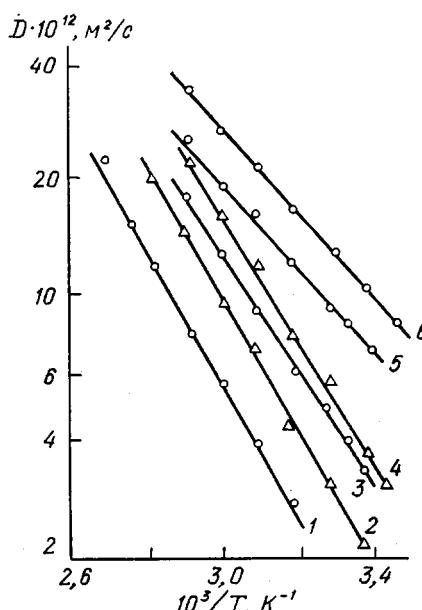


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии ПЭГ в расплаве (1) и растворах с $\varphi_2=0,6$ в дейтерированной воде (2), четыреххлористом углероде (3), хлороформе (4), бензоле (5) и ацетоне (6)

Рис. 2. Концентрационные зависимости D ПЭГ в бензольных растворах при 345 (1), 312 (2) и 294 К (3) и энергии активации самодиффузии E_D (4)

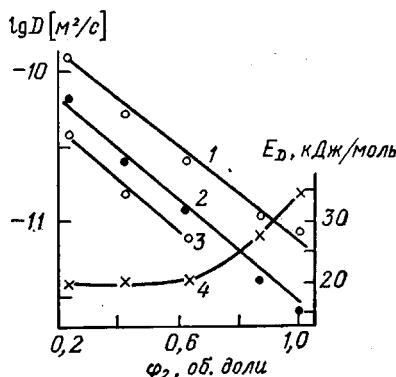


Рис. 2

Была предпринята попытка установить корреляцию между характеристиками самодиффузии ПЭГ в растворах и параметрами вязкости и самодиффузии чистых растворителей. Однако прямых зависимостей между ними, по-видимому, не существует (таблица). Так, D чистого бензола и воды близки, а коэффициенты самодиффузии ПЭГ в этих растворителях сильно отличаются. Коэффициент самодиффузии ПЭГ в хлороформе меньше, чем в бензоле, однако D чистого хлороформа больше D бензола. Нет корреляции между коэффициентами самодиффузии ПЭГ в растворах и вязкостью η чистых растворителей (что видно из сопоставления значений D в растворах ПЭГ в хлороформе и бензоле и η чистых растворителей), между D и E_D полимера в растворах различной природы (вторая и третья колонки таблицы), между E_D чистого растворителя и E_D ПЭГ в растворах (E_D для CCl_4 получено исходя из условия, что для растворителей $E_D \approx E_n$).

Таннер [7] показал, что в хорошем растворителе (хлороформе) низкомолекулярный ПЭГ диффундирует быстрее, чем в плохом (CCl_4), что наблюдали и мы. Та же закономерность справедлива при сравнении самодиффузии ПЭГ в ацетоне (хороший растворитель, постоянная Флори — Хаггинса $\chi_1=0,14$) и бензоле (несколько худший растворитель, $\chi_1=0,26$). Однако в водных растворах наблюдали наиболее медленную трансляцию макромолекул, хотя вода — хороший растворитель для ПЭГ. По-видимому, последние занимают особое место среди систем ПЭГ — растворитель. В них должны существовать специфические межмолекулярные взаимодействия (водородные связи), которые могут приводить к образованию прочных

сольватов макромолекула — растворитель и повышению жесткости полимера.

Таким образом, в растворах ПЭГ, где отсутствуют специфические межмолекулярные взаимодействия, самодиффузия макромолекул зависит от качества растворителя: D полимера больше в растворах с хорошим растворителем. Это становится понятным, если учесть, что более гибкая макромолекула должна диффундировать легче, чем жесткая. Последнее предположение было высказано впервые для объяснения вязкости растворов ПИБ в различных растворителях [8].

Характеристики самодиффузии и вязкости растворов ПЭГ и чистых растворителей

Растворитель	Растворы с $\phi_2=0,63$		Растворитель [6]				
	$D \cdot 10^{-11}$ при 50° , $\text{м}^2/\text{с}$	E_D , $\text{кДж}/\text{моль}$	$D \cdot 10^9$ при 25° , $\text{м}^2/\text{с}$	E_D , $\text{кДж}/\text{моль}$	$\eta \cdot 10^3$ при 20° , $\text{Па}\cdot\text{с}$	E_η , $\text{кДж}/\text{моль}$	χ_1 [1]
Ацетон	2,0	20,0	4,63	10,0	0,324	9,7	0,14
Бензол	1,5	20,0	2,23	13,4	0,647	13,1	0,26
Хлороформ	1,1	32,2	2,83	10,6	0,518	10,0	—
CCl_4	0,88	29,3	—	(13)	0,969	13,2	—
Вода	0,65	34,3	2,25	21,6	1,000	23,0	—

Оценку гибкости цепи в зависимости от природы растворителя и его концентрации в растворе возможно провести используя соотношение, полученное в работе [9]

$$f = f_0 \frac{\exp(\Delta\chi_1 \cdot \varphi_1)}{1 - f_0 + f_0 \exp(\Delta\chi_1 \cdot \varphi_1)}, \quad (1)$$

где f_0 — гибкость цепи в идеальном растворителе, введенная Флори [9], $\Delta\chi_1 = 0,5 - \chi_1$, χ_1 — постоянная Флори — Хаггинса для изучаемого раствора. Анализ формулы (1) показывает, что чем меньше χ_1 , тем больше величина f и с ростом концентрации растворителя φ_1 значение f увеличивается. Отсюда, действительно, следует, что гибкость f , а вместе с тем и D ПЭГ больше в ацетоновых, чем в бензольных растворах, а в хлороформе больше, чем в четыреххлористом углероде (таблица).

Введение f как функции содержания растворителя дает возможность понять характер наблюдаемой зависимости $E_D(\varphi_2)$ в бензольных растворах ПЭГ (рис. 2, кривая 4). В самом деле, энергия активации самодиффузии ПЭГ может быть записана, как показано одним из авторов [10], в виде

$$E_D = E_{h,c} + \gamma RT_c + E_e, \quad (2)$$

где $E_{h,c}$ — энергия образования дырки при температуре стеклования системы T_c , $\gamma \approx 5-7$, E_e — энергия, необходимая молекуле для отрыва от соседей.

Оценим входящие в соотношение (2) величины. Из термодинамических соображений следует [11], что энергия образования 1 моля дырок в расплаве ПЭГ составляет

$$E_{h,c2} = \frac{\alpha_2 T_{c2}}{\beta_2} V_{22}, \quad (3)$$

где α_2 , β_2 — коэффициенты теплового расширения и сжимаемости, а V_{22} — мольный объем сегментов ПЭГ в расплаве. Энергия же образования 1 моля дырок сегментов в разбавленном растворе ПЭГ (при $\varphi_2 < 0,2$)

$$E_{h,c1} = \frac{\alpha_1 T_{c1}}{\beta_1} V_{21}, \quad (4)$$

где α_1 , β_1 , T_{c1} — те же коэффициенты и температура стеклования чистого бензола, V_{21} — мольный объем сегментов ПЭГ в бензоле. Ясно, что $V_{22} \neq V_{21}$. С помощью соотношения (1) нетрудно показать, что для системы

ПЭГ – бензол величина f монотонно растет с увеличением доли растворителя, что эквивалентно уменьшению длины сегмента. Таким образом, для расплава ПЭГ и небольших его содержаний в бензольном растворе $V_{22} > V_{21}$. Отношение α/β для полимеров обычно в 1,5–2 раза больше, чем в низкомолекулярных органических жидкостях [11, 12]. T_{c2} для ПЭГ равна ~200 К, для бензола $T_{c1} \leq 100$ К [6]. Подстановка указанных величин в формулы (3) и (4) и сравнение их показывает, что $E_{h,c2}$ в 2–3 раза больше $E_{h,c1}$. Энергия отрыва сегмента ПЭГ в его полярном расплаве должна превышать E_e ПЭГ в слабоконцентрированном неполярном бензольном растворе.

Подстановка полученных значений в соотношение (2) позволяет утверждать, что величина E_D ПЭГ при $\varphi_2 \approx 0,2$ должна быть в ~2–3 раза меньше, чем в расплаве ($\varphi_2 = 1,0$), что и наблюдается на рис. 2 (кривая 4).

Проследим за концентрационной зависимостью E_D . В области концентраций, где φ_2 меняется от 1,0 до 0,2, величина $E_{h,e}$, как следует из уравнений (3) и (4), должна монотонно уменьшаться, как, по-видимому, и E_e . Зависимость T_c от содержания растворителя носит обычно более сложный характер: при $\varphi_2 \approx 0 - 0,4$ температура стеклования резко уменьшается с увеличением доли растворителя, а при $\varphi_2 \approx 0,4$ практически не зависит от φ_2 . Ход экспериментально наблюдаемой зависимости $E_D(\varphi_2)$ практически повторяет кривую $T_c(\varphi_2)$, поскольку вклады всех трех слагаемых уравнения (2) в E_D одинаковы по величине.

ЛИТЕРАТУРА

1. Двояшкин Н. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанск. ун-т, 1980. 135 с.
2. Маклаков А. И., Стежко А. Г., Маклаков А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2611.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 186.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 286.
5. Виесче F. Physical properties of high polymers. N. Y.: Interscience, 1962, p. 108.
6. Самигуллин Ф. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанск. ун-т, 1970. 130 с.
7. Tanner J. E., Liu K. J., Anderson J. E. Macromolecules, 1971, v. 4, № 5, p. 586.
8. Тагер А. А., Древаль В. Е., Хасина Ф. А. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 432.
9. Frenkel S. J. Polymer Sci. C, 1974, № 44, p. 49.
10. Маклаков А. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8.
11. Мелвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 472 с.
12. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
4.V.1982

УДК 541.64:547.995.12

СИНТЕЗ НИТРАТА ХИТИНА И НЕКОТОРЫЕ ЕГО СВОЙСТВА

**Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Коваленко В. И.,
Сафонова Т. М., Дацун В. М.**

Хитину – полисахариду животного и растительного происхождения посвящено значительное количество работ, в частности монография [1]. Его эфиры изучены меньше. Так, публикации по нитратам хитина (НХ) немногочисленны [2–5] и противоречивы. Известно, что впервые НХ получен при обработке хитина дымящейся азотной кислотой [2], степень