

центровом механизме процесса сополимеризации. На рисунке, б представлена зависимость ММ от соотношения компонентов в реакционной смеси. По мере роста отношения ФПМК : ВДФ величина  $\bar{M}_n$  падает линейно.

Таким образом, исследование ММ двойных и тройных сополимеров ФПМК показало, что тройные сополимеры ФПМК с ВДФ и ТФЭ имеют более высокие ММ (от 98 000 до 246 000) и индекс полидисперсности (2,2–2,5) по сравнению с двойными сополимерами.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ходжаев С. Г., Юсупбекова Ф. З., Юльчибаев А. А. В кн.: Синтез новых фторполимеров. Ташкент: ТашГУ, 1981, № 667, с. 34.
- Crubisic Z., Rempp P., Benoit H. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 9, p. 753.
- Кузав А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1147.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
14.I.1984

УДК 541.64:532.77

## ВЯЗКОСТНАЯ ГРАНИЦА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Самарин А. Ф., Штаркман Б. П.

При изучении разбавленного раствора полимера важно убедиться, действительно ли исследуемый раствор является разбавленным. В настоящее время разбавленными растворами полимеров принято считать растворы, удовлетворяющие условию [1]<sup>1</sup>

$$[\eta]c < 1, \quad (1)$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость,  $c$  — концентрация.

Неудобство условия (1) в том, что только в конце эксперимента, найдя  $[\eta]$  по четырем концентрациям или после достаточно сложного расчета  $[\eta]$  по одной концентрации, можно узнать, был ли исходный раствор разбавленным, т. е. можно ли было производить измерения.

Цель настоящей работы — получение нового, более удобного критерия, позволяющего установить вязкостную границу разбавленного раствора, что дает возможность уже по исходной относительной вязкости  $\eta_{отн}$  определить, является раствор разбавленным или нет.

Считается, что при определении  $[\eta]$  нижняя граница относительной вязкости  $\eta_{отн, н} = 1,2$  [3], верхняя —  $\eta_{отн, в} = 1,5$  [4] — 2,5 [5], причем ее величина обосновывается только математической причиной [3] или вовсе не обосновывается [4, 5], а анализ физических причин отсутствует.

На границе разбавленных и умеренно концентрированных растворов полимеров характер концентрационной зависимости вязкости изменяется [6]. Следовательно, даже наилучшее уравнение, пригодное для определения  $[\eta]$ , справедливо только в области разбавленных растворов. Определив их границу, мы тем самым найдем значение  $\eta_{отн}$ , выше которого уравнение не выполняется.

Воспользовавшись условием (1), а также уравнениями (2) — (7), применимыми для определения  $[\eta]$  (уравнение (7) предлагается впервые), найдем вязкостную границу разбавленных растворов.

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k_2[\eta]^2c \quad [7] \quad (2)$$

<sup>1</sup> Иногда встречаются другие коэффициенты [1, 2].

$$\eta_{ud}/c = [\eta] + k_3[\eta]\eta_{ud} \quad [8] \quad (3)$$

$$\eta_{ud}/c = [\eta] \exp(k_4[\eta]c) \quad [9] \quad (4)$$

$$\ln \eta_{otn}/c = [\eta] + k_5[\eta]^2 c \quad [10] \quad (5)$$

$$\ln \eta_{otn}/c = [\eta] + k_6[\eta] \ln \eta_{otn} \quad [11] \quad (6)$$

$$\ln \eta_{otn}/c = [\eta] \exp(k_7[\eta]c), \quad (7)$$

где  $\eta_{ud} = \eta_{otn} - 1$ ;  $k$  — константы.

Уравнения (5), (6) и (7) получены из выражений (2), (3) и (4) заменой удельной вязкости на  $\ln \eta_{otn}$ . Здесь не ставится цели выявить лучшее уравнение для определения  $[\eta]$ , а потому рассматриваемые уравнения (2)–(7) будем считать равноценными и выполняющимися в области разбавленных растворов.

Подстановка в выражения (2)–(7) критерия (1) дает

$$\eta_{ud,n} = 1 + k_2 \quad (2a)$$

$$\eta_{ud,n} = (1 - k_3)^{-1} \quad (3a)$$

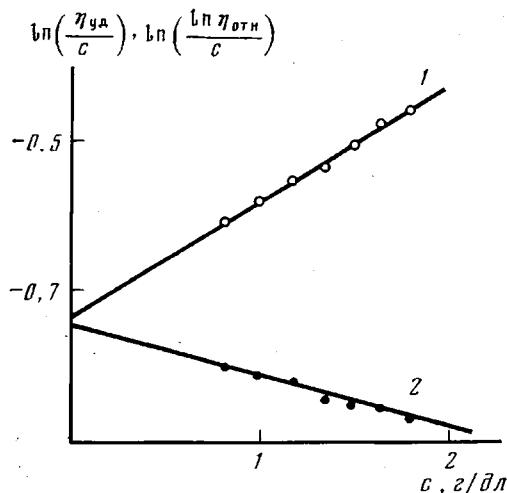
$$\eta_{ud,n} = \exp k_4 \quad (4a)$$

$$\eta_{otn,n} = \exp(1 + k_5) \quad (5a)$$

$$\eta_{otn,n} = \exp(1 - k_6)^{-1} \quad (6a)$$

$$\eta_{otn,n} = \exp \exp k_7 \quad (7a)$$

На величину  $k$  влияет в основном взаимодействие полимер — растворитель, а также форма макромолекул [4]. Поэтому из уравнений (2a)–(7a) следует, что вязкостная граница разбавленных растворов тем выше, чем



Определение  $[\eta]$ : 1 — по уравнению Мартина (4), 2 — по уравнению (7)

$\ln(\ln \eta_{otn}/c)$  линейна, а величины  $[\eta]$  и  $\eta_{otn,n}$ , рассчитанные по уравнениям (7) и (7a), близки к средним значениям  $[\eta]$  и  $\eta_{otn,n}$ , полученным с помощью выражений (2)–(7) и (2a)–(7a), сделан вывод о возможности использования уравнения (7) для определения  $[\eta]$ .

Согласно уравнению (2a)<sup>2</sup>, растворы одинаковой концентрации пригодны для определения  $[\eta]$  или ММ по одной точке на отрезке  $\eta_{ud}$  от 0,2 до  $(1+k_H)$ . Ему соответствуют зависящие от концентрации и  $k_H$  отрезки

хуже растворитель и большее разветвленность макромолекул. Действительно, по нашим данным (табл. 1), система ПММА — хлороформ, в которой хлороформ является хорошим растворителем, имеет меньшее значение  $\eta_{otn,n}$ , чем система ПММА —  $\text{CCl}_4$ , близкая к  $\theta$ -условиям. Из литературы известно, что ухудшение качества растворителя изменяет константу Хаггинса  $k_H = k_2$  от 0,25 до 1,1 [12]. Таким образом, термодинамическое качество растворителя может изменять положение вязкостной границы в пределах  $\eta_{otn,n} \approx 2,2$ –3,1.

На основании данных рисунка и табл. 1, где зависимость

$\ln(\ln \eta_{otn}/c)$  линейна, а величины  $[\eta]$  и  $\eta_{otn,n}$ , рассчитанные по уравнениям (7) и (7a), близки к средним значениям  $[\eta]$  и  $\eta_{otn,n}$ , полученным с помощью выражений (2)–(7) и (2a)–(7a), сделан вывод о возможности использования уравнения (7) для определения  $[\eta]$ .

<sup>2</sup> Здесь и ниже в основе расчетов — уравнение Хаггинса (2).

$[\eta]$  и ММ. Если конец одного отрезка совпадает с началом другого, то они будут сопредельными. Сопредельными нормированными отрезками молекулярной характеристики называются сопредельные отрезки, у которых нижняя граница первого отрезка  $[\eta]_{1,n} = [\eta]_0$  (при  $[\eta] \geq [\eta]_0$ ,  $k_H = \text{const} [1]$ ).

Из граничных значений  $\eta_{ud}$  сопредельного отрезка и равенства (2) получим уравнения (8) и (9), которые вместе с уравнением Марка – Куна

Таблица 1

Вязкостная граница разбавленных растворов полимеров

Уравнение	ПММА – хлороформ			ПММА – $CCl_4$		
	$[\eta]$	$k$	$\eta_{\text{отн},n}$	$[\eta]$	$k$	$\eta_{\text{отн},n}$
(2), (2a)	0,473	0,390	2,390	0,341	0,813	2,813
(3), (3a)	0,490	0,254	2,341	0,362	0,455	2,834
(4), (4a)	0,482	0,308	2,361	0,353	0,585	2,795
(5), (5a)	0,474	-0,132	2,381	0,357	0,028	2,794
(6), (6a)	0,478	-0,157	2,374	0,357	0,025	2,790
(7), (7a)	0,476	-0,144	2,378	0,357	0,027	2,795

(10) служат для расчета граничных значений сопредельных отрезков  $[\eta]$  и  $\bar{M}_v$ , а также концентраций раствора  $c_i$  на  $i$ -м сопредельном отрезке

$$c_i[\eta]_{i,n} = \{[(1+0,8k_H)^{0,5}-1]/2k_H\}^i \quad (8)$$

$$c_i[\eta]_{i+1,n} = 1 \quad (9)$$

$$[\eta] = K_v \bar{M}_v^a \quad (10)$$

По полученным  $k_H$  для систем ПВХ – циклогексанон и ПММА – хлороформ и взятым из работ [13, 14] значениям  $a$ ,  $K_v$  рассчитаны сопредельные отрезки  $[\eta]$  и ММ (табл. 2). Для исключения ошибки разбавления растворы разных концентраций готовили независимо друг от друга. С помощью уравнений (8) и (9) легко рассчитать сопредельные отрезки  $[\eta]$  и соответствующие им концентрации для любой системы полимер – растворитель, подчиняющейся уравнению Хаггинаса.

Таблица 2

Сопредельные отрезки  $[\eta]$  и молекулярных масс

Полимер – растворитель (25°)	$K_v \cdot 10^{-5}$	$a$	$k_H$	$i$	$c, \text{ г/дл}$	$[\eta], \text{ дл/г}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$
ПВХ – циклогексанон	0,138	0,78	0,35	1	0,4692	0,4–2,131	0,275–2,35
	0,138	0,78	0,35	2	0,08805	2,131–11,36	2,35–20,0
ПММА – хлороформ	4,8	0,80	0,40	1	0,4654	0,4–2,149	0,796–6,51
	4,8	0,80	0,40	2	0,08662	2,149–11,54	6,51–53,3
	4,8	0,80	0,40	3	0,01612	11,54–62,02	53,3–436

Как правило, три первые концентрации  $c_i$  охватывают всю область ММ, встречающихся на практике. Когда молекулярная масса исследуемого образца даже приблизительно не известна, правильную концентрацию можно подобрать самое большее со второго раза, если начать с  $c=c_2$ . Именно в максимально быстром подборе подходящей концентрации и состоит основное практическое значение сопредельных отрезков.

Новый критерий границы разбавленного раствора – по относительной вязкости – можно привлекать при определениях различных молекулярных

характеристик полимеров, гибкости и подвижности макромолекул, второго вириального коэффициента и т. д.—везде, где используют разбавленные растворы. Понятие сопредельных отрезков сформулировано на основе вязкостного критерия границы разбавленных растворов и потому также применимо к любому случаю исследования разбавленных растворов.

Как видим, достоинства критерия вязкостной границы разбавленных растворов заключаются в удобстве и быстроте классификации раствора с точки зрения его концентрации, в максимально быстрым отыскании подходящей концентрации в одноточечных методах определения молекулярных характеристик. Фактом, важным для более глубокого понимания свойств разбавленных растворов полимеров, является обнаруженная зависимость положения вязкостной границы от термодинамического взаимодействия полимер — растворитель и формы макромолекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Будгов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах.* Л.: Химия, 1983, с. 29, 97, 99.
2. *Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры.* М.: Наука, 1979, с. 172.
3. *Ibrahim F. W., Elias H.-G. Makromolek. Chem.*, 1964, B. 76, S. 1.
4. *Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и МВР полимеров.* М.: Химия, 1964, с. 12.
5. *Цзян Жэнь-юань. Определение молекулярных весов полимеров.* М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 53.
6. *Porter R., Johnson J. Chem. Revs.*, 1966, v. 66, № 1, p. 1.
7. *Huggins M. L. J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, v. 64, № 11, p. 2716.
8. *Schulz G. V., Blaschke F. J. Prakt. Chem.*, 1941, B. 158, № 2, S. 130.
9. *Martin A. F. Amer. Chem. Soc. Meeting. Memphis*, 1942, v. 23, p. 4.
10. *Kraemer E. O. Ind. Engng. Chem.*, 1938, v. 30, № 10, p. 1200.
11. *Hoffmann M. Makromolek. Chem.*, 1957, B. 24, № 3, S. 222.
12. *Bohdanecký M. Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, 1970, v. 35, № 7, p. 1972.
13. *Bohdanecký M., Šolc K., Kratochvíl P., Kolinský M., Ryska M., Lim D. J. Polymer Sci. A-2*, 1967, v. 5, № 2, p. 343.
14. *Bischoff J., Desreux V. Bull. soc. chim. Belg.*, 1952, v. 61, № 1, p. 10.

Поступила в редакцию  
19.I.1984

УДК 541.64:547.458.81

#### СИНТЕЗ БИОСПЕЦИФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ АЛЬБУМИНА НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Платэ Н. А., Ужинова Л. Д., Клявиньш М. К.,  
Зицманис А. Х.*

Классические методы очистки бычьего сывороточного альбумина (БСА) трудоемки и малоэффективны. Поэтому для очистки БСА обычно используют метод биоспецифической хроматографии [1—4]. В применяемых хроматографических материалах в качестве матрицы сорбента в основном применяют сепарозу [1, 3, 4], а в качестве биоспецифических лигандов — остатки карбоновых кислот [2], желчных кислот [3] и других веществ, обладающих средством к БСА [1, 4]. Общим недостатком всех этих сорбентов является то, что они достаточно дороги, и пока нет простых промышленных методов их получения. С целью дальнейшего развития био-