

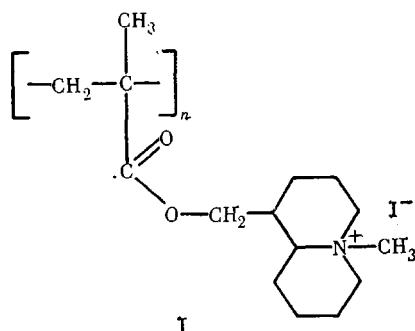
УДК 541.64:532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕТВЕРТИЧНОЙ СОЛИ ПОЛИМЕТАКРИЛОИЛЛУПИНИНА

Шмиткина Н. О., Юнусов Г. Ш., Абдуллаев Ф., Уринов Э.,
Каримов А., Мусаев У. Н.

Изучены гидродинамические свойства вновь синтезированного иодметилата полиметакрилоиллупинина. На основании проведенных исследований получены соотношения, связывающие $[\eta]$, S_0 и D_0 фракции иодметилата полиметакрилоиллупинина в 0,5 н. водном растворе KCl с молекулярной массой. Показано, что длины сегмента Куна, рассчитанные из данных вязкости и по поступательному трению, близки и соответствуют значениям полимеров, для которых наблюдается гидрофобное взаимодействие боковых функциональных групп.

Полиметакрилоиллупинин, алкилированный с помощью галоидалкилов, представляет интерес как поликатион, обладающий способностью нейтрализовать действия природного антикоагулянта гепарина [1, 2]. Антигепариновая активность поликатионов, как известно, зависит от ММ полимера, поэтому исследование гидродинамических свойств новых поликатионов с целью определения их макромолекулярных параметров представляет теоретический и практический интерес. Данная работа посвящена исследованию гидродинамических свойств иодметилата полиметакрилоиллупинина



Соединение I было синтезировано радикальной полимеризацией иодметилата метакрилового эфира лупинина. Исходный мономер синтезирован по известной методике [3].

Полимеризацию осуществляли в атмосфере азота, в водно-метанольном (1 : 4) растворе в течение 3 ч при 343 К. Инициатором служил ДАК. Полученный полимер осаждали в ацетоне и сушили в вакууме.

Фракции соединения I получены дробным осаждением из 2%-ного раствора полимера в воде диоксаном при 298 К.

Вискозиметрические измерения растворов фракций полимера в 0,5 н. водном растворе KCl проводили на вискозиметре типа Уббелоде. Время истечения растворителя 62 с при 298 К.

Скоростную седиментацию исследовали на аналитической ультрацентрифуге «Спинко-Е» (Бекман, Австрия) при скорости вращения ротора $5,2 \cdot 10^4$ об/мин в односекторной кювете. Низкомолекулярные фракции исследовали в двухсекторной кювете с искусственно создаваемой концентрационной границей капиллярного типа.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости коэффициентов седиментации S фракций исследуемых полимеров, описываемых уравнением $1/S = (1/S_0)(1+k_s c)$. Коэффициенты диффузии определены на

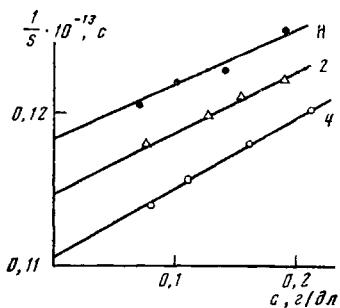


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины $1/s$ от концентрации раствора c для фракций соединения I в 0,5 н. водном растворе KCl. Номера прямых соответствуют номерам фракций в таблице. Н – нефракционированный образец

Рис. 2. Зависимость величины Δ^2 от времени для фракций в 0,5 н. водном растворе KCl. Номера прямых соответствуют номерам фракций в таблице

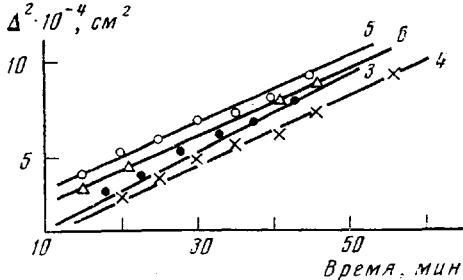


Рис. 2

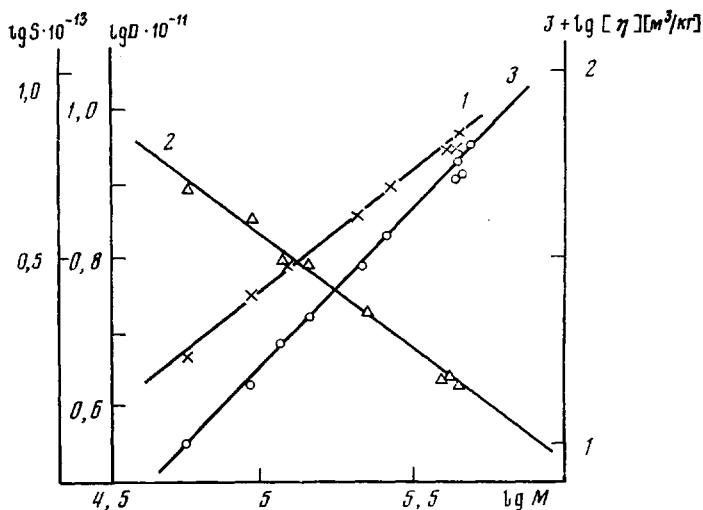


Рис. 3. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости (1), коэффициента диффузии (2) и седиментации (3) от ММ

ультрацентрифуге при малых оборотах ротора ($n=10^4$ об/мин). Результаты обрабатывали по методу площадей и максимальных ординат. При этом концентрация растворов не превышала 1 кг/м³. Концентрационная зависимость коэффициентов поступательной диффузии практически отсутствовала, поэтому полученные значения D не отличались от значения D_0 при $c \rightarrow 0$. На рис. 2 в качестве примера приведены зависимости $\Delta^2=2Dt$ от времени t для фракций соединения I, по наклону которых определены коэффициенты диффузии. Значения S_0 и D (погрешности определения данных величин составляют 2,5% для S_0 и 5–10% для D) приведены в таблице, в которой представлены также величины гидродинамической постоянной

$$A_0 = \frac{\eta_0 R}{1 - \bar{v} \rho_0} \cdot \frac{S_0 [\eta]^{1/3}}{M^{2/3}}$$

ММ исследованных фракций рассчитывали по формуле Сvedberga [4] при значении величины парциального удельного объема $\bar{v}=0,314$ в 0,5 н. водном растворе KCl.

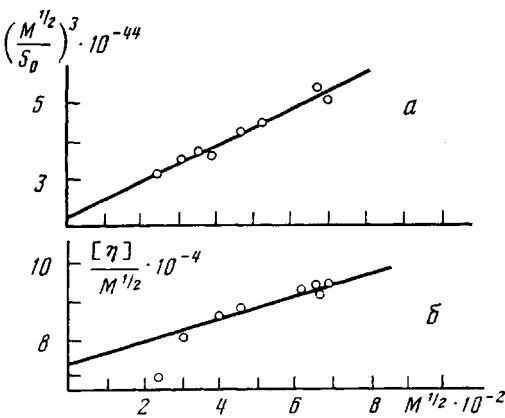


Рис. 4. Зависимость $(M^{1/2}/S_0)^3$ (а) и $[\eta]/M^{1/2}$ (б) от $M^{1/2}$ для соединения I в 0,5 н. водном растворе KCl

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов S_0 , D_0 и $[\eta]$ от ММ полимера. В исследованном интервале ММ эти зависимости представляют собой прямые, которые описываются следующими уравнениями:

$$S_0 = 4,7 \cdot 10^{-15} M^{0,4} \quad (1)$$

$$D_0 = 3,7 \cdot 10^{-4} M^{-0,6} \quad (2)$$

$$[\eta] = 1,26 \cdot 10^{-5} M^{0,66} \quad (3)$$

Измерение $[\eta]$, S_0 или D_0 и ММ фракций позволяет определить размеры сегмента Куна A , а также невозмущенные размеры макромолекул синтезированных полимеров. Значения показателей степеней в уравнениях (1)–(3) свидетельствуют о том, что для определения A необходимо применение теории, учитывающей наличие объемных эффектов [5, 6].

Для количественного определения равновесной гибкости макромолекулярной цепи соединения I можно применить уравнение, предложенное в работе [7]

$$(M^{1/2}/S_0)^3 = \left(\frac{N_A \eta_0 p}{1 - \bar{v} \rho_0} \right)^3 \left(\frac{\lambda}{M_0} \right)^{3/2} A^{3/2} + B \left(\frac{N_A \eta_0 p}{1 - \bar{v} \rho_0} \right)^3 M^{1/2},$$

где M_0 — ММ мономерного звена; λ — длина проекции мономерного звена на направление основной цепи; A — длина сегмента Куна; $p=5,2$ — гидродинамическая постоянная в теории поступательного трения.

На рис. 4, а представлена зависимость $(M^{1/2}/S_0)^3$ от $M^{1/2}$. По отсекаемому на оси ординат отрезку рассчитана длина сегмента Куна $A=70 \cdot 10^{-10}$ м при $M_0=379$, $\lambda=2,5 \cdot 10^{-10}$ м, $\eta_0=0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Число мономерных звеньев в сегменте Куна $s=A/\lambda=28$.

Гидродинамические характеристики фракций соединения I

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^3$, м ³ /кг	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$D_0 \cdot 10^{11}$, м ² /с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{17}$, Дж/К·кмоль%
1	0,65	8,6	1,4	475	3,0
2	0,62	8,2	1,4	450	2,9
3	0,62	8,7	1,4	440	2,9
4	0,48	6,7	—	265	3,1
5	0,41	6,1	2,3	213	3,1
6	0,38	5,3	2,9	145	3,1
7	0,30	4,7	3,1	125	3,1
8	0,25	4,3	3,6	94	3,1
9	0,17	3,6	4,8	59	3,1

Обработка вискозиметрических данных по уравнению Штокмайера — Фиксмана [5] $[\eta]/M^{\frac{1}{2}} = K_0 + 0,51 BM^{\frac{1}{2}}$ позволяет определить величину K_0 по отрезку на оси ординат, отсекаемому экспериментальной прямой в координатах $[\eta]M^{-\frac{1}{2}}$ от $M^{\frac{1}{2}}$ (рис. 4, б). Учитывая, что $K_0 = \Phi(\bar{h}_0^2/M)^{\frac{1}{2}} = \Phi(A\lambda/M)^{\frac{1}{2}}$ и принимая значение постоянной Флори $\Phi = 2,8 \cdot 10^{23}$ и $M_0 = 379$, получаем для длины сегмента Куна A значение $65 \cdot 10^{-10}$ м, а число мономерных звеньев в статистическом сегменте Куна $s = 26$. Величины A и s , полученные из результатов измерений вязкости и поступательного трения, близки и соответствуют значениям A и s для полиалкилметакрилатов, у которых наблюдается гидрофобное взаимодействие боковых функциональных групп [7, 8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мусаев У. Н., Насыров С. Х., Каримов А., Казанцева Д. С., Кашкова Э. К., Юнусов Г. Ш., Мирзахидов Х. А. Хим.-фармацевт. журн., 1979, № 3, с. 40.
2. Усманова Д. М., Ефимов В. С., Мусаев У. Н. Фармакология и токсикология, 1979, № 6, с. 628.
3. Хо Тхань Ван, Юнусов Г. Ш., Хамидов С. А., Каримов А., Мусаев У. Н. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 668.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
5. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, v. 4, № 1, p. 137.
6. Cowie J. M., Vywater S. Polymer, 1965, v. 6, № 4, p. 197.
7. Цветков В. Н., Харди Д., Штеникова И. Н., Корнеева Е. В., Пирогова Г., Нитраи К. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 2, с. 349.
8. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, № 9, с. 1673.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26.VII.1984

Институт химии и физики
полимеров АН УзССР

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF QUATERNARY SALT OF POLYMETHACRYLOYL LUPININE

Shmitkina N. O., Yunusov G. Sh., Abdullaev F., Urinov E.,
Karimov A., Musaev U. N.

Summary

Hydrodynamic properties of polymethacryloyl lupinine iodomethylate have been studied. The expressions relating $[\eta]$, S_0 and D_0 of the fraction of polymethacryloyl lupinine iodomethylate in 0.5 N aqueous solution of KCl with MM were derived. The lengths of the Kuhn segment calculated from the data of viscometry and translational friction were shown to be close and to correspond to values known for polymers with hydrophobic interaction of side functional groups.