

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ЛИНЕЙНЫХ
ПОЛИМЕРОВ ПО КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
КОЭФФИЦИЕНТА СЕДИМЕНТАЦИИ**

Павлов Г. М., Френкель С. Я.

Изучение скоростной седиментации в области концентраций $c \leq [\eta]^{-1}$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера, позволяет определять две гидродинамические характеристики, различным образом зависящие от размеров, формы и ММ седimentирующих молекул. Первая величина — коэффициент седиментации [1], экстраполированный на нулевую концентрацию

$$S_0 = \frac{(1-\bar{v}\rho_0)}{N_A} \cdot \frac{M}{f_0}, \quad (1)$$

где $(1-\bar{v}\rho_0)$ — фактор плавучести, характеризующий систему полимер — растворитель; $f_0 = P\eta_0(\bar{h}^2)^{1/2}$ — коэффициент поступательного трения макромолекулы; η_0 — вязкость растворителя; безразмерный гидродинамический параметр Флори ($P_0 = \lim_{M \rightarrow \infty} P = 5,11$). В общем случае [2] $P = P(L/A, d/A, \alpha)$,

где L — контурная длина макромолекулы; d — ее диаметр; A — длина статистического сегмента Кюна; α — коэффициент набухания макромолекулы в термодинамически хорошем растворителе; $(\bar{h}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи.

Вторая величина k_s , получаемая из экспериментов по скоростной седиментации, определяется из построения [2, 3]

$$S^{-1} = S_0^{-1} [1 + (k_s + \bar{v}) c + \dots],$$

где \bar{v} — удельный парциальный объем полимера.

Существует ряд теорий, описывающих концентрационную зависимость S как для жестких сфер [4—7], так и для разных моделей макромолекул [2, 8—13]. Последние рассматривают зависимость прежде всего от термодинамического качества растворителя. В θ -условиях все теории

сходятся в том, что $k_s = \Lambda \frac{N_A}{M} V_h$, где V_h — гидродинамический объем

макромолекулы; Λ — безразмерный коэффициент, зависящий от моделей и математических приближений, используемых в теориях. Выразим V_h через (\bar{h}^2) , используя модель гидродинамически эквивалентной сферы, тогда $V_h = (\pi^2 \sqrt{3} \bar{h} / 2^3 \sqrt{2}) (\bar{h}^2)^{1/2}$, и можно записать

$$k_s = B \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M}, \quad (2)$$

где B — также безразмерный параметр, который в общем случае будет зависеть как от термодинамического качества растворителя, так и от гидродинамических взаимодействий в седimentирующей системе, т. е. $B = B(L/A, d/A, \alpha)$. Сопоставление k_s и S_0 позволяет понять не только характер концентрационной зависимости S . Известно, что [14]

$$k_s = \gamma_s S_0^{(2-3b)/b}, \quad (3)$$

где γ_s — не зависящий от S_0 параметр (формула (3) работы [14]), а b — показатель степени в уравнении $S_0 = KM^b$. Формула (3) предсказывает линейную зависимость k_s от S_0 в θ -условиях (когда $b=0,5$) и сильную зависимость k_s от S_0 для жесткоцепных полимеров, например, когда $b=0,3$, то $(2-3b)/b=3,7$. Использование формулы (3) позволяет непосредствен-

Таблица 1

Предельные теоретические значения параметров концентрационной зависимости S и седиментационного параметра β_s

Λ	$B \cdot 10^{-23}$	$\beta_s \cdot 10^{-2}$	C/N_A	Модельные условия	Литература
6,535–7,1 7,01; 7,16	3,29–3,465 3,53; 3,61	1,28–1,32 1,38; 1,39	16,9–16,2 15,1; 14,9	Жесткие сферы Термодинамически хороший растворитель	[4–7] [9, 12]
2,23; 2,30 1,0 —	1,12; 1,16 0,50 2,2; 2,87	0,94; 0,95 0,72 1,18; 1,29	26,7; 26,3 39,9 19,0; 16,8	{ θ-условия	[9, 12] [2, 10] [11]

Таблица 2

Усредненные экспериментальные значения β_s и C и их погрешности

Полимер — растворитель	$\beta_s \cdot 10^{-2}$	Δ	$\delta \cdot 10^2$	C/N_A	Δ	$\delta \cdot 10^2$
Гибкоцепные полимеры в θ-условиях	1,0	0,14	1,9	24,4	5,1	2,9
Гибкоцепные полимеры в термодинамически хороших растворителях	1,25	0,14	1,3	17,6	3,0	2,0
Жесткоцепные полимеры	1,0	0,15	2,4	25,0	5,7	3,6

Примечание. Δ — среднеквадратичное отклонение, δ — среднеквадратичная относительная погрешность.

но из экспериментальных результатов (S_0 и k_s) получить соотношение $S_0 \sim M^0$. Нормировочный множитель K остается при этом неизвестным.

Введем по аналогии с гидродинамическим инвариантом [3, 15] $A_0/k = \beta_s = N_A[S][\eta]^{1/2}M^{-1/2}$ — безразмерный седиментационный параметр

$$\beta_s = N_A[S] k_s^{1/2} M^{-1/2} = B^{1/2} P^{-1} \quad (4)$$

Соотношение (4) получается из формул (1) и (2) исключением (\bar{h}^2). Тогда для ММ запишем

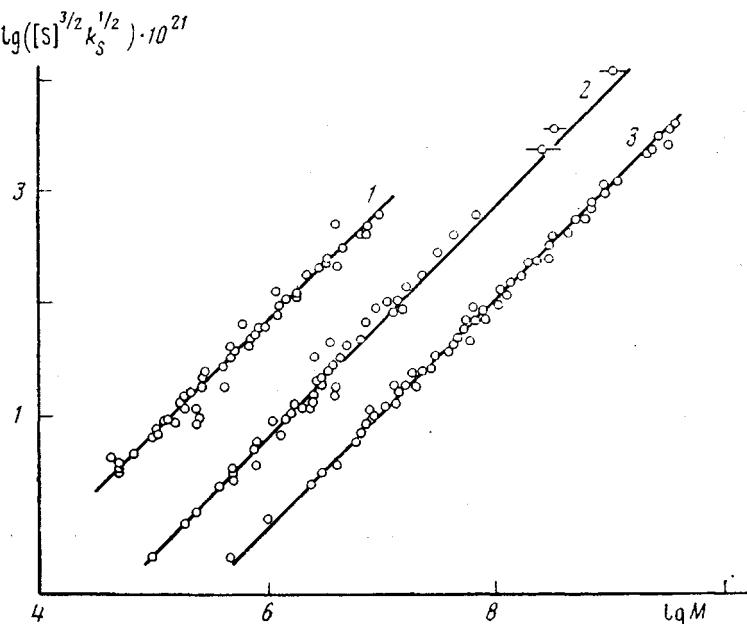
$$\begin{aligned} M_{ks} &= C[S]^{1/2} k_s^{1/2} \dots \\ C &= (N_A/\beta_s)^{1/2} = (N_A P / B^{1/2})^{1/2} \end{aligned} \quad (5)$$

В табл. 1 приведены значения B , β_s и C , соответствующие различным теориям. Соотношение (5) — это обобщение формулы Уэйлса — Ван Холда [16] $M_{ks} = 9,19 \cdot 10^{24} [S]^{1/2} k_s^{1/2}$, полученной для гибкоцепных полимеров.

Проведем сопоставление формулы (5) с экспериментальными результатами. Для этого воспользуемся литературными данными, содержащими S_0 , k_s , и каким-либо привычным абсолютным методом определенные ММ (как правило, M_w или M_{SD}). Данные представлены на рисунке в виде графиков зависимостей $\lg ([S]^{1/2} \cdot k_s^{1/2})$ от $\lg M$, на котором прямые проведены с наклоном, равным единице, для трех групп линейных полимеров: во-первых, для гибкоцепных полимеров в θ-условиях (четыре системы полимер — растворитель, 250-кратный интервал ММ); во-вторых, для жесткоцепных полимеров (девять систем, 10⁴-кратный интервал ММ); в-третьих, для гибкоцепных полимеров в термодинамических хороших атермических растворителях (15 систем, 10⁴-кратный интервал ММ). Рассмотренные данные касались фракций или образцов незаряженных линейных макромолекул с унимодальным ММР. Экспериментальные значения безразмерных параметров β_s и C представлены в табл. 2. Здесь же указаны их среднеквадратичные отклонения и относительные среднеквадратичные погрешности. Величины β_s , по-видимому, практически инвариантны относительно как ММ, так и структуры повторяющегося звена линейного полимера. Для гибкоцепных полимеров в θ-условиях и для жесткоцепных

полимеров, для которых, как известно, объемными эффектами можно пре-небречь, величины β_s практически совпадают. Сравнение эксперименталь-ных значений безразмерных параметров β_s и C (табл. 2) с их предельны-ми теоретическими значениями (табл. 1) показывает, что лучшее совпа-дение наблюдается с теорией Пюина — Фиксмана [9].

Здесь не рассмотрены данные, касающиеся целлюлозы и ее производ-ных. Подробно они будут обсуждены позднее. Отметим лишь, что произ-водные целлюлозы (500-кратный интервал ММ) обнаруживают больший



Зависимости $[S]^{3/2} \cdot k_s^{1/2}$ от ММ в двойном логарифмическом масштабе для: 1 — гибко-цепные полимеры в θ -условиях (ПС — циклогексан [21—27], n - α -метилстирол — цикло-гексан [24, 28—31], n - α -метилстирол — *транс*-декалин [32], ПММА — бутилхлорид [33]); 2 — жесткоцепные полимеры (n - γ -бензилглутамат — ДМФА [34], n -бутилизо-цианат — CCl_4 [35], n -хлоргексилизоцианат — CCl_4 [36], n -гексилизоцианат — гексан [37], n -фосфин-Pt — бутадиенил — гептан [38], n -амидбензимидазол — ДМФА [39], нативная ДНК — буферный растворитель [40, 41], нативный коллаген — буферный растворитель [42, 43], вирус табачной мозаики — буферный растворитель [44, 45]); 3 — гибкоцепные полимеры в атермических растворителях (ПС—МЭК [46], хлороформ [47], толуол [25, 48], n - α -метилстирол — толуол [28, 32], ПММА — ацетон [33, 50], диоксан [33], этилацетат [49], n -трет-бутилакрилат — ацетон, МЭК, пентан [51], n -ви-нилстеарат — октан [52], n -тритильтметакрилат — бензол [53], n -фторалкилметакри-лат — циклогексанон [54], ПИБ — циклогексан [55], желатина — буферный раствори-тель [42]). Прямые 2 и 3 смещены относительно 1 по оси M на одну и две декады соответственно

разброс точек на обсуждаемом построении ($C/N_A = 27 \pm 9$). Это аналогично ситуации с гидродинамическим инвариантом A_0 для полисахаридов [15].

Изложенное позволяет рассматривать определение в одной серии экспериментов S_0 и k_s в качестве метода получения молекулярных па-раметров полимеров с унимодельным ММР. Экспериментально определяе-мыми величинами при этом являются S_0 , k_s (концентрации), $(1 - \bar{v}\rho_0)$ и η_0 , каждая из которых вносит свой вклад в погрешность определе-ния ММ.

При изучении концентрационной зависимости другой транспортной характеристики макромолекул — коэффициента поступательной диффузии определяются $D_0 = \lim_{C \rightarrow 0} D$ и концентрационный коэффициент K_D , согласно $D = D_0(1 + k_D C + \dots)$. В θ -условиях [2] $k_D = -(k_s + \bar{v})$ и седиментационному параметру β_s можно сопоставить параметр β_D , который определяем как

$\beta_D^0 = (\eta_0/kT) D_0 [M(-k_D^0 - \bar{v})]^{1/2}$. Исследование концентрационной зависимости D , проведенное методом квазиупругого рассеяния света для θ -систем ПС — циклогексан [17, 18], ПС — транс-декалин [19], ПММА — бутилхлорид [20], приводит к экспериментальным значениям β_D^0 , близким к значению β_s^0 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Svedberg T., Pedersen K. O. *The Ultracentrifuge*. Oxford: Clarendon Press, 1940.
2. Yamakawa H. *Modern Theory of Polymer Solutions*. N. Y.: Harper and Row, 1971.
3. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
4. Kermack W. O., M'Kendrick A. G., Ponder E. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1929, v. 49, № 2, p. 170.
5. Burgers Y. Proc. Koninkl. Nederlandse Akad. van Wetenschappen. Amsterdam. 1942, v. 45, N 2, p. 126.
6. Batchelor G. K. J. Fluid. Mech., 1972, v. 52, № 1, p. 245.
7. Peeters F. A. H., Staverman A. J. Proc. Koninkl. Nederlandse Akad. van Wetenschappen. Amsterdam. 1980, v. 83, N 2, p. 209.
8. Ogston A. G. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 1, p. 51.
9. Puin C. W., Fixman M. J. Chem. Phys., 1964, v. 45, № 4, p. 937.
10. Ymai S. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, № 5, p. 2116.
11. Freed K. F. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 10, p. 4103.
12. Mulderije J. J. H. *Macromolecules*, 1980, v. 13, № 6, p. 1526.
13. Rowe A. J. *Biopolymers*, 1977, v. 16, № 11, p. 2595.
14. Павлов Г. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 178.
15. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 10, с. 1698.
16. Wales M., van Holde K. J. *Polymer Sci.*, 1954, v. 14, № 73, p. 81.
17. King T. A., Knox A., Lee W. I., McAdam J. D. C. *Polymer*, 1973, v. 14, № 4, p. 154.
18. Varma B. K., Fujita V., Takahashi M., Nose T. J. *Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1984, v. 22, № 10, p. 1781.
19. Tsunachima Y., Nemoto N., Kurata M. *Macromolecules*, 1983, v. 14, № 4, p. 151.
20. Meer ter H. U., Burkard W., Wunderlich W. *Colloid. Polymer Sci.*, 1980, v. 258, № 6, p. 675.
21. Billick I. H. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 10, p. 1941.
22. McIntyre D., Wims A., Williams L. S., Mandelkern L. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 10, p. 1932.
23. Homma T., Kawahara K., Fujita H., Ueda M. *Makromolek. Chem.*, 1963, B. 67, S. 132.
24. Kotera A., Saito T., Hamada T. *Polymer J.*, 1972, v. 3, № 4, p. 421.
25. Appelt B., Meyerhoff G. *Macromolecules*, 1980, v. 13, № 3, p. 657.
26. Mulderije J. J. H. *Macromolecules*, 1980, v. 13, № 5, p. 1207.
27. Peeters F. A. H., Smits H. J. E. *Bull. Soc. chim. belges*, 1981, v. 90, № 2, p. 111.
28. Noda J., Saito S., Fujimoto T., Nagasawa M. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 12, p. 4048.
29. Abe M., Sakato K., Kageyama T., Fukatsu M., Kurata M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, v. 41, № 10, p. 2330.
30. Mijnlieff P. F., Jaspers W. J. M. *Trans. Farad. Soc.*, 1971, v. 67, № 6, p. 1837.
31. Лавренко П. Н., Бойков А. А., Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Подольский А. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1937.
32. Noda J., Mizutami K., Kato T. *Macromolecules*, 1977, v. 10, № 3, p. 612.
33. Lutje H., Meyerhoff G. *Makromolek. Chem.*, 1963, B. 68, S. 180.
34. Fujita H., Teramoto A., Yamashita T., Okita K., Ikeda S. *Biopolymers*, 1966, v. 4, № 4, p. 781.
35. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Битовская М. Г., Рюмцев Е. И., Пекер Т. В., Гетманчук Ю. П., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 566.
36. Битовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диценко С. А., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1959.
37. Muzakami H., Norisuye T., Fujita H. *Macromolecules*, 1980, v. 13, № 2, p. 345.
38. Motowoka M., Norisuye T., Teramoto A., Fujita H. *Polymer J.*, 1979, v. 11, № 8, p. 665.
39. Битовская М. Г., Лавренко П. Н., Штенникова И. Н., Горбунов А. А., Пекер Т. В., Корнеева Е. В., Астапенко Э. П., Гетманчук Ю. П., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1917.
40. Doty P., McGill B. B., Rose S. A. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 1958, v. 80, № 10, p. 432.
41. Crothers D. M., Zimm B. H. *J. Molec. Biol.*, 1965, v. 12, № 3, p. 525.
42. Boedeker H., Doty P. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1944, v. 66, № 7, p. 1188.
43. Utiyama H., Sakato K., Ikebara K., Setsuji T., Kurata M. *Biopolymers*, 1973, v. 12, № 1, p. 53.

44. Lauffer M. A. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 7, p. 1188.
 45. Boedtker H., Simmons N. S. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 10, p. 2550.
 46. Schick A. F., Singer S. J. J. Phys. Chem., 1950, v. 54, № 3, p. 1028.
 47. Newman S., Eirich F. J. Colloid. Sci., 1950, v. 5, № 6, p. 541.
 48. Сказка В. С., Тарасова Г. В., Ямщиков В. М. Вестн. ЛГУ. Сер. физ., хим., 1973, № 16, с. 59.
 49. Eriksson A. F. V. Acta Chem. Scand., 1953, v. 7, № 5, p. 623.
 50. Schulz G. V., Cantow H. J., Meyerhoff G. J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 69, p. 72.
 51. Jerome R., Desreux V. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 2, p. 411.
 52. Сказка В. С., Фомин Г. А., Тарасова Г. В., Кириллова И. Г., Ямщиков В. М., Грищенко А. Е., Шефер И. А., Алексеева И. С. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 11, с. 2561.
 53. Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Отоупалова Я., Корнеева Е. В., Погоцкий А. Е. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1522.
 54. Ямщиков В. М., Фомин Г. А., Сказка В. С., Захарова Э. Н., Кириллова И. Г., Тарасова Г. В., Будовская Л. Д., Ростовский Е. Н., Иванова В. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2713.
 55. Mandelkern L., Krigbaum W. R., Scheraga H. A., Flory P. J. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 5, p. 1392.

Научно-исследовательский институт физики
при Ленинградском государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
17.VI.1985

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

УДК 541.64:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПОСОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Лебедев Н. К., Лебедев Б. В., Смирнова Н. Н.,
Васильев В. Г., Козырева Н. М., Скубина С. Б.,
Коршак В. В.

В работах [1–4] рассмотрено влияние изотопии на термодинамические параметры полимеризации и физико-химические свойства ПС, поли- α -метилстиrolа, ПЭ и ПВС.

Настоящая работа посвящена изучению влияния замещения водорода дейтерием на термодинамические свойства MMA и ПММА.

Из сопоставления температурной зависимости теплоемкости мономеров и полимеров (рисунок) видно, что характер и особенности кривых одинаковы, что обусловлено идентичностью структуры молекул этих соединений и их физических состояний. Однако замещение водорода на дейтерий вызывает увеличение теплоемкости MMA в кристаллическом и жидкоком состояниях от 8 до 20% и от 12 до 20% в стеклообразном ПММА. Такое увеличение теплоемкости можно объяснить тем, что в D-соединениях как акустические, так и оптические колебания возбуждаются при меньших температурах, чем в их H-аналогах. Поэтому при одной и той же температуре колебательный вклад в теплоемкость дейтерированных соединений больше. Разрыв кривой $C_p^0 = f(T)$ обусловленный плавлением образцов, наблюдается для ДММА и MMA при 226,47 и 225,59 К соответственно.

Температуру плавления $T_{пл}$ определяли по данным калориметрических измерений равновесных температур плавления в зависимости от доли расплава. Энталпию плавления $\Delta H_{пл}^0$ измеряли методом непрерывного ввода энергии в трех опытах. Энтропию плавления $\Delta S_{пл}^0$ находили по зна-