

УДК 541.64:539.2

© 1989 С. Ф. Бартошевич, Г. В. Шишкина, В. Е. Потапенко,  
В. А. Молотков, С. И. Кленин

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЕКСТРАН (ДИАЛЬДЕГИДДЕКСТРАН) — ПОЛИАКРИЛАМИД

Методами скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии исследовали структуру привитых сополимеров декстран — поликарбамид и диальдегиддекстран — поликарбамид. Введение альдегидных групп в основную цепь приводит к увеличению частоты прививки. Однако из-за деструкции основной цепи, большей в случае диальдегиддекстрана, число боковых цепей в привитых сополимерах, синтезированных на основах с различным содержанием альдегидных групп, оказывается приблизительно одинаковым.

Известно, что молекулярная структура привитых сополимеров (среднее число  $\bar{n}$  и ММ боковых цепей) зависит от многих параметров реакции прививки: химической природы и концентраций катализатора, мономера и основы, температуры и т. д. [1—3]. В данной работе проведено сравнительное исследование реакционной способности гидроксильных и альдегидных групп в реакции прививочной полимеризации акриламида на полисахариды.

Привитые сополимеры декстран (Д) — поликарбамид (ПАА) и диальдегиддекстранны (ДАД) — ПАА были получены по методике, аналогичной описанной в работе [4], с использованием солей  $\text{Co}^{3+}$  как инициатора. Сополимеризацию вели при двух концентрациях основы (0,064 и 0,10%) и мономера (20 и 30%). Выделение боковых цепей (ПАА) проводили путем кислотного гидролиза целлюлозной части сополимера [4]. Для определения ММ привитых сополимеров и составляющих их компонентов (основ и боковых цепей) использовали седиментационно-диффузионный и вискозиметрический методы анализа [5]. Измерения проводили в водных и водно-солевых ( $\text{NaCl}$ ) растворах. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в вискозиметре Оствальда со временем истечения воды  $(94,0 \pm 0,2)$  с при  $(20,0 \pm 0,61)^\circ$ . Константы седиментации  $S_0$  определяли на ультрацентрифуге типа МОМ 3180 (BHP) при  $(20,0 \pm 0,1)^\circ$  и скоростях вращения ротора 50 000 и 40 000 об./мин для основ и остальных образцов соответственно. Во всех случаях использовали двухсекторную ячейку с алюминиевым вкладышем. Коэффициент диффузии  $D_0$  определяли с помощью диффузометра Цветкова [5].  $D_0^T$  рассчитывали по методу максимальной ординаты и нулевого момента.

Экспериментально определенные при разных температурах коэффициенты диффузии  $D_0^T$  приводили к стандартной температуре 293 K по формуле  $D_0 = D_0^T \cdot \frac{\eta^T \cdot 293}{\eta \cdot T}$ , где  $\eta^T$  и  $\eta$  — вязкости растворителя при температуре эксперимента  $T$

и 293 K. ММ полимеров определяли по формуле Сведберга:  $M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{(1 - \bar{v} \rho_0)}$ ,

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\bar{v}$  — удельный парциальный объем полимера ( $\bar{v}_{ПАА}=0,72$  см<sup>3</sup>/г,  $\bar{v}_{ДАД}=0,60$  см<sup>3</sup>/г,  $\bar{v}_{ОЭЦ}=0,70$  см<sup>3</sup>/г (ОЭЦ — оксиэтилцеллюлоза));  $\rho_0$  — плотность растворителя. В случае низкомолекулярных полисахаридов, для которых определение констант седиментации  $S_0$  затруднено, ММ рассчитывали, используя гидродинамический инвариант  $A_0$ , по формуле  $M_{D\eta}^{1/2} = \frac{A_0 T}{\eta_0^2 V [\eta] \cdot D_0}$ ,  $A_0 = 3,2 \cdot 10^{-10}$  эрг/град для Д и ДАД и  $A_0 = 3,8 \cdot 10^{-10}$  эрг/град для ОЭЦ [6].

Кроме того, как видно из рис. 1, для оценки ММ образцов Д и ДАД можно воспользоваться соотношением, связывающим коэффициент поступательной диффузии  $D_0$  с ММ декстрана:  $D_0 = 2,32 \cdot 10^{-5} M^{-0,307}$  [7]. Тот факт, что зависимость  $D_0$  от ММ описывается одним уравнением для Д и ДАД,

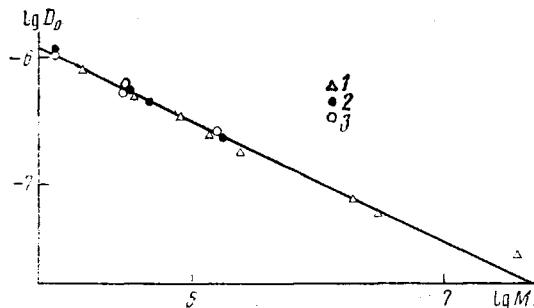


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии полимера от его ММ для Д по данным работы [7] (1) по данным настоящей работы (2), а также для ДАД (3)

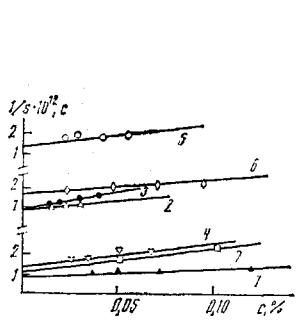


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $1/S$  от  $c$  для привитых сополимеров в 10%-ном NaCl. Здесь и на рис. 4 цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 2

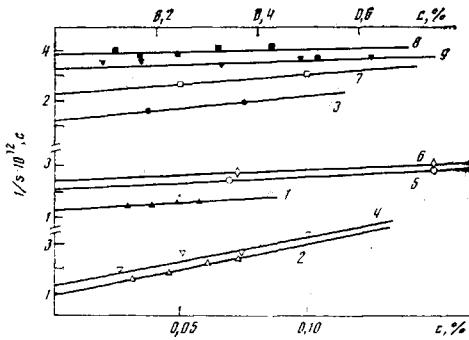


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $1/S$  от  $c$  для боковых цепей привитых сополимеров 1–7 из табл. 2 в 10%-ном NaCl (1–7, нижняя ось абсцисс), для Д и ДАД в воде (8, 9, верхняя ось абсцисс)

свидетельствует о том, что раскрытие глюкозидных циклов не приводит к заметному изменению конформационных характеристик ДАД по сравнению с Д (по крайней мере, при степени окисления  $\gamma$  не больше 35%). Сравнение  $M_{SD}$ ,  $M_{D_0}$ ,  $M_D$  образцов свидетельствует об удовлетворительности оценок ММ различными методами. Среднее количество боковых цепей  $\bar{n}$  рассчитывали по формуле  $\bar{n} = \frac{M_c - M_o}{M_b}$ ,

где  $M_c$ ,  $M_o$ ,  $M_b$  — молекулярные массы привитого сополимера, основы и боковой цепи соответственно. Определение  $\gamma$  осуществляли по методу иодометрического титрования [8].

Известно [9], что ввести альдегидные группы в полисахарид можно, обрабатывая его иодной кислотой. При этом кроме основной реакции (раскрытия глюкозидных циклов с образованием альдегидных групп) происходит деструкция полисахарида. Из табл. 1 видно, что в случае ОЭЦ доминирует второй процесс, а число раскрытых циклов (степень окисления  $\gamma$ ) оказывается незначительным. Если в тех же условиях иодной кислотой обработать Д, то это, наоборот, мало скажется на значениях ММ, однако приведет к раскрытию существенного числа мономерных звеньев (30–35%). Поэтому для проверки возможности изменения структуры привитых сополимеров (полисахарид – ПАА) путем введения в основную цепь альдегидных групп были исследованы образцы типа (Д–ПАА) и (ДАД–ПАА). В табл. 2 приведены значения гидродинамических параметров ( $[\eta]$ ,  $S_0$ ,  $D_0$ ) привитых сополимеров, а также значения их ММ, ММ боковых цепей и  $\bar{n}$ . Графики зависимостей  $2\sigma^2$  от времени диффузионного эксперимента и  $1/S$  от концентрации с представлены на рис. 2–5.

Анализируя данные табл. 2, можно сделать вывод о том, что химическая природа основной цепи не влияет на молекулярную структуру изученных привитых сополимеров: количество боковых цепей в пределах по-

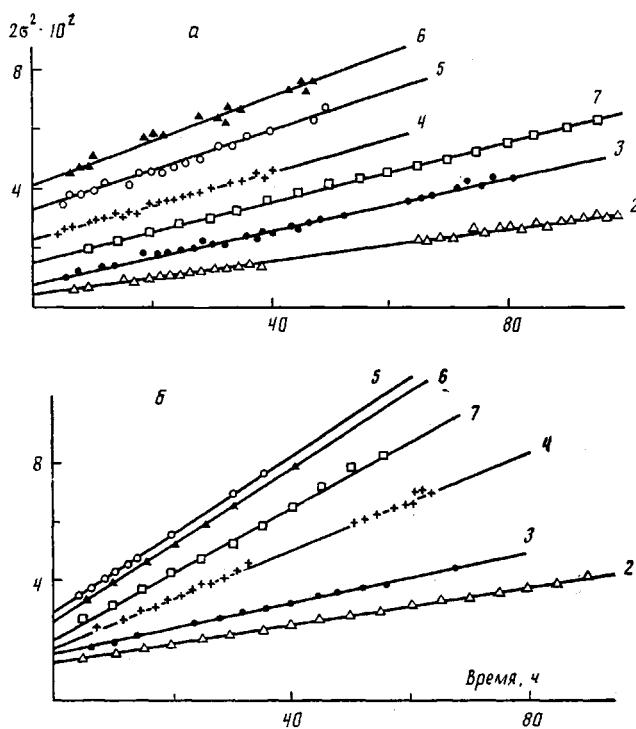


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $2\sigma^2$  от времени диффузионного эксперимента для привитых сополимеров (а) и боковых цепей (б). Растворитель – 10%-ный NaCl

Рис. 5. Зависимость  $2\sigma^2$  от времени диффузионного эксперимента для исходных и обработанных солями  $\text{Co}^{3+}$  образцов Д и ДАД. Цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 3

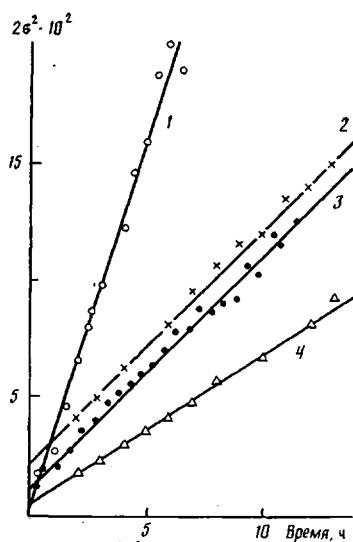


Рис. 5

грешности измерений не меняется, а уменьшение  $M_6$  для образцов (ДАД–ПАА)-3, (ДАД–ПАА)-5, (ДАД–ПАА)-6 можно объяснить увеличением мольной концентрации основы в реакционной смеси в случае ДАД. Таким образом, независимо от степени окисления основы количество боковых цепей оказывается равным 1, 2–3, 3–4 в зависимости от концентраций основы и мономера. При этом при постоянной концентрации основы с уменьшением концентрации мономера  $\bar{n}$  возрастает, а  $M_6$  уменьшается. Аналогичные изменения происходят и при постоянной концентрации мономера с уменьшением концентрации основы: количество боковых цепей  $\bar{n}$  возрастает, а  $M_6$  уменьшается. Поскольку концентрация  $\text{Co}^{3+}$  во всех экспериментах оставалась неизменной, обнаруженные закономерности можно

Таблица 1

**Молекулярные параметры оксигицеллюлозы и декстрана до (а) и после (б)  
обработки юной кислотой**

Полисахарид	[η], дл/г	$D_0 \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$S_0 \cdot 10^{13}$ , с <sup>-1</sup>	$M_{SD} \cdot 10^{-8}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-8}$	$M_D \cdot 10^{-8}$	$\eta$
ОЭЦ-1 (а)	1,43	2,39	2,3	78	70	—	0
ОЭЦ-1 (б)	0,105	12,5	—	—	7	—	1,9
ОЭЦ-2 (а)	12,2	0,58	4,3	600	570	—	0
ОЭЦ-2 (б)	0,2	7,5	—	—	16	—	0,76
Д	0,185	4,2	3,1	45	60	40	0
ДАД	0,135	5,8	2,6	30	30	20	30
Д-1	0,07	10,6	1,0	5,7	9,75	6,3	0
ДАД-1	0,09	10,3	1,0	5,9	10,0	6,3	6,0
Д-2	0,195	4,95	2,47	34,4	34,3	30,9	0
ДАД-2	0,190	4,8	2,45	30,2	38,6	31,6	7,0
Д-3	0,45	2,25	6,7	180	160	160	0
ДАД-3	0,38	2,5	6,7	160	140	130	34

Таблица 2

**Условия реакции и молекулярные параметры привитых сополимеров**

Образец, №	Привитой сополимер	[Основа], %	[Акриламид], %	[η], дл/г	$k'$	$D_0 \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$S_0 \cdot 10^{13}$ , с <sup>-1</sup>	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$M_D \cdot 10^{-6}$	$n$
1	(Д - ПАА)-1	0,064	30	8,4	0,60	—	11,0	5,2	2,2	2,4
2	(Д - ПАА)-2	0,10	30	14,2	0,58	1,95	11,0	6,0	5,9	1,0
3	(ДАД - ПАА)-3	0,10	30	8,6	0,57	2,80	10,6	4,0	3,8	1,1
4	(Д - ПАА)-4	0,10	20	7,0	0,50	3,25	7,7	2,5	1,12	2,2
5	(ДАД - ПАА)-5	0,10	20	5,4	0,54	4,15	6,5	1,6	0,5	3,2
6	(ДАД - ПАА)-6	0,064	20	5,0	0,71	4,50	6,0	1,4	0,5	2,8
7	(Д - ПАА)-7	0,064	20	6,5	0,44	3,2	9,0	3,0	0,65	4,6

Таблица 3

**Молекулярные параметры декстрана и диальдегиддекстрана до (а) и после (б)  
обработки солями  $\text{Co}^{3+}$**

Образец, №	Полисахарид	[η], дл/г	$D_0 \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$S_0 \cdot 10^{13}$ , с <sup>-1</sup>	$M_{SD} \cdot 10^{-8}$	$M_D \cdot 10^{-8}$
1	Д (б)	—	6,2	—	—	20
2	Д (а)	0,185	4,2	3,1	45	40
3	ДАД (б)	—	19,0	—	—	2
4	ДАД (а)	0,135	5,8	2,6	30	20

объяснить перераспределением расхода катализатора на инициирование прививочной полимеризации и деструкцию основной цепи при изменении условий реакции.

Протекающая параллельно с процессом прививки деструкция основной цепи зависит как от химической природы основы, так и от ее ММ [10]. Проведя «реакцию прививки без мономера», можно получить фрагменты Д и ДАД, характеризующие деструкцию исходных образцов основных цепей при выбранных условиях реакции сополимеризации. Как видно из табл. 3, при обработке солями  $\text{Co}^{3+}$  большей деструкции по сравнению с Д подвергается ДАД. Можно предположить, что эта особенность Д сохраняется и при добавлении мономера, т. е. в реальной реакции прививочной полимеризации, хотя, вероятно, в этом случае основные цепи будут разрушаться меньше, так как часть  $\text{Co}^{3+}$  будет расходоваться на полимеризацию акриламида.

Таким образом, анализ структуры привитых сополимеров (табл. 2) свидетельствует об увеличении количества активных центров роста боковых цепей при увеличении числа альдегидных групп в полисахаридной

(основной) цепи. К сожалению, эта модификация основной цепи приводит и к значительному увеличению ее деструкции в процессе реакции прививки. Поэтому, несмотря на кажущуюся идентичность получающихся структур привитых сополимеров на Д и диальдегиддекстране (практическое равенство ММ и количества боковых цепей), различие их структуры принципиально: оно касается разницы плотности прививки на основную цепь в случае Д и ДАД:  $\frac{\bar{n}_D}{M_D, \text{ обработка } \text{Co}^{2+}} < \frac{\bar{n}_{DAD}}{M_{DAD}, \text{ обработка } \text{Co}^{2+}}$ . Если бы удалось путем изменения условий реакции прививочной полимеризации уменьшить деструкционные процессы, тогда можно было бы рассчитывать на значительное увеличение количества боковых цепей при прививке на ДАД.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Курлянкина В. И., Кленин С. И., Любина С. Я., Молотков В. А., Троицкая А. В., Стрелина И. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 997.
2. McCormic M. Z., Lin K. C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 16. № 8. P. 1441.
3. McCormic M. Z., Park L. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 1. P. 49.
4. Молотков В. А., Курлянкина В. И., Кленин С. И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2478.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
6. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 101.
7. Ingelman B., Helling M. S. // Arkiv Kemi. 1949. V. 1. № 1. P. 61.
8. Эшворт М. Р. С. Титретрические методы анализа органических соединений. Кн. 2. М., 1972. С. 497.
9. Линденбаум Г. М., Миргородская О. А., Москвичев Б. В. // Хим.-Фармацевт. журн. 1977. Т. 11. № 1. С. 80.
10. Кленин С. И., Бартошевич С. Ф., Ревельская Л. Г., Курлянкина В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 534.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21.VI.1988

S. F. Bartoshevich, G. V. Shishkina, V. Ye. Potapenko,  
V. A. Molotkov, S. I. Klenin

#### STUDY OF THE STRUCTURE OF GRAFT COPOLYMERS: DEXTRANE (DIALDEHYDE DEXTRANE) — POLYACRYLAMIDE

##### Summary

Structure of graft copolymers: dextrane — PAA and dialdehyde dextrane — PAA has been studied by velocity sedimentation, translational diffusion and viscometry methods. Introducing of aldehyde groups into the backbone is shown to result in increase of grafting density. However the degradation of the backbone being more intensive for the case of dialdehyde dextrane results in the equal number of side chains in graft copolymers containing various amount of aldehyde groups.