

УДК 541.64:532.5

© 1990 г. Г. М. Павлов, Е. Ф. Панарин, Е. В. Корнеева,
К. В. Курочкин, В. Е. Байков, В. Н. Ушакова

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА ПО ДАННЫМ
СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФФУЗИОННОГО АНАЛИЗА
И ВИСКОЗИМЕРИИ**

Измерены коэффициент поступательной диффузии D_0 , коэффициент седиментации S_0 и характеристическая вязкость $[\eta]$ образцов и фракций поливинилпирролидона в 0,1 м. растворе ацетата натрия в интервале $M \cdot 10^{-3} < 2200$. В области $M > 4 \cdot 10^4$ получены соотношения: $[\eta] = -8,86 \cdot 10^{-5} M^{0,74}$, $D_0 = 2,42 \cdot 10^{-4} M^{-0,58}$, $S_0 = 2,14 \cdot 10^{-15} M^{0,42}$; в области $M < 4 \cdot 10^4$: $[\eta] = 5,0 \cdot 10^{-4} M^{0,56}$, $D_0 = 1,29 \cdot 10^{-4} M^{-0,52}$, $S_0 = 1,15 \cdot 10^{-15} M^{0,48}$. Значения гидродинамического инварианта $A_0 = (3,2 \pm 0,25) \cdot 10^{-10}$ эрг·град $^{-1}$ ·моль $^{-1}$, седиментационного параметра $\beta_s = (1,3 \pm 0,17) \cdot 10^7$ моль $^{-1}$, температурный коэффициент вязкости отрицателен: $\Delta \ln [\eta]/\Delta T = -6,3 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$. На основе теории гидродинамических свойств червеобразного ожерелья с учетом влияния эффектов исключенного объема проведена оценка равновесной жесткости A и гидродинамического диаметра d цепей, моделирующих макромолекулы в растворе. Оценки A согласуются с величинами, получаемыми из построений Бурхарда – Штокмайера – Фиксмана и Кови – Байутера: $A = (2,1 \pm 0,3)$ нм, $d = (0,5 \pm 0,13)$ нм.

Поливинилпирролидон (ПВП) – полимер, имеющий разнообразное применение [1–3]. ПВП является одним из основных полимеров медико-биологического назначения, используемых в медицинской практике для создания плазмозаменяющих растворов и для модификации лекарственных препаратов, функционирующих в водных средах. Молекулярные характеристики ПВП изучали в ряде работ [4–8]. Однако соотношения, связывающие характеристическую вязкость $[\eta]$ с ММ линейных ПВП, заметно отличаются друг от друга. Кроме того, зависимости гидродинамических характеристик от ММ, полученные, например, в работе [5], имеют противоречивый характер: $[\eta] \sim M^{0,70}$, а коэффициент поступательной диффузии $D_0 \sim M^{-0,50}$. В связи с этим представляет интерес изучить молекулярные параметры линейных ПВП в достижимо широком интервале ММ.

В настоящей работе методами молекулярной гидродинамики изучены образцы и фракции ПВП в 0,1 м. водном растворе ацетата натрия (AcNa). Растворитель имел следующие характеристики при 25°: плотность $\rho_0 = 1,002$ г/см 3 , вязкость $\eta_0 = 0,92$ сПз. Образцы ПВП получали радикальной полимеризацией (вещественной или радиационной) винилпирролидона в растворе. Образцы с $M < 10^5$ синтезировали в изопропаноле при 65° с использованием в качестве инициатора ДАК. Величину ММ регулировали варьированием количества инициатора в реакционной смеси от 0,5 до 2,0 мол.%. Образцы с $M > 10^5$ получали радиационной полимеризацией мономера в этаноле или в воде при содержании мономера (по весу) $c_m = 0,3$. Дозу облучения варьировали в диапазоне 0,1–10 Мрад. Образцы 3 и 20 (табл. 1) фракционировали дробным осаждением в системе хлороформ – диэтиловый эфир с исходными $c_m = 7 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Образец 18 фракционировали в воде методом ГПХ на колонке размером 100×5 см с сефадексом G-150, $c_m = 9 \cdot 10^{-2}$. Фракции выделяли методом лиофильной сушки. Показатель полидисперсности M_w/M_n образцов 3, 18 и 20 равен соответственно 2,6; 3,3 и 2,8.

Исследовали скоростную седиментацию ПВП на аналитической ультрацентрифуге MOM-3170 в двухсекторных кюветах с образованием искусственной границы. Высота вкладышей 12 и 30 мм, что позволяло исследовать растворы до концентрации $c = 3 \cdot 10^{-4}$ г/см 3 (рис. 1). Для ряда образцов и фракций была исследована концентра-

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций ПВП в 0,1 м. растворе AcNa при 25°

Образец	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	K'	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$K_S \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$D_0 \cdot 10^7$, см ² /с	$\Delta n/\Delta c$, см ² /г	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$, г/моль	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг·град ⁻¹ × × моль ^{1/2}	$\beta_S \cdot 10^{-7}$, моль ^{1/2}
1	3,8	0,4	11,2	6,25	0,55	0,143	2290	3,49	1,6
2	4,2	0,5	9,5	—	0,55	0,150	1950	3,42	—
3 *	3,0	0,5	7,5	4,35	0,65	0,155	1300	3,15	1,2
4	2,95	0,4	7,5	4,35	0,70	0,146	1200	3,30	1,3
5	1,63	0,4	6,1	—	1,1	0,151	625	3,41	—
6 *	1,4	0,4	4,45	1,4	1,1	0,156	455	2,94	1,0
7	1,3	0,4	4,6	—	1,2	0,139	430	3,05	—
8	1,14	0,35	4,5	—	—	—	360 **	—	—
9 *	1,1	0,45	3,9	—	—	—	290 **	—	—
10 *	0,65	0,4	3,3	1,2	2,1	0,143	177	3,45	1,3
11	0,65	0,4	3,55	1,5	2,3	0,154	174	3,43	1,5
12	0,62	0,4	3,4	1,2	2,4	0,152	160	3,42	1,4
13	0,64	0,3	3,5	—	2,6	0,161	152	3,69	—
14	0,52	0,4	3,2	1,2	2,8	0,163	129	3,51	1,6
15	—	—	3,1	—	3,0	—	115	—	—
16 *	0,52	0,6	2,6	0,5	3,0	0,165	98	3,43	1,1
17	0,43	0,3	2,8	—	3,3	0,160	96	3,51	—
18 *	0,39	0,8	2,6	0,7	3,1	0,159	94	3,18	1,3
19	0,22	0,9	1,85	—	5,0	0,147	42	3,23	—
20 *	0,18	0,5	1,8	0,33	5,4	0,162	38	3,15	1,3
21	0,12	—	1,25	—	7,2	0,146	20	2,95	—
22	0,11	0,75	1,25	—	7,2	0,137	20	2,87	—
23	0,10	—	1,20	—	8,2	0,149	16	2,99	—
24 *	0,08	0,6	1,0	0,17	8,8	0,150	13	2,68	1,2
25	0,10	0,8	1,15	—	9,7	0,144	13	3,32	—
26	0,10	0,9	0,95	—	9,6	0,156	11	3,07	—
27	0,09	—	1,0	0,15	11	0,140	10	3,30	1,3
28	0,08	0,9	0,70	—	16	0,154	5	3,62	—
29	0,047	1,0	0,70	—	20	0,148	4	3,53	—
30	—	—	0,5	—	20	0,162	2,8	—	—
31	—	—	0,5	—	22	0,172	2,6	—	—
32 *	0,040	1,1	0,5	—	23	0,164	2,4	3,46	—
33	—	—	0,4	—	25	0,145	1,8	—	—

* Нефракционированные образцы.

** ММ рассчитаны с использованием A_0 .

ционная зависимость коэффициента седиментации, удовлетворяющая соотношению $S^{-1}=S_0^{-1}(1+(K_S+\bar{v})c+\dots)$ (рис. 2), и получена зависимость между S_0 и концентрационным седиментационным коэффициентом $K_S=15,3S^{1,61 \pm 0,07}$, которую использовали для исключения концентрационных эффектов при измерениях S при одной концентрации. Среднее значение параметра $K_S/[\eta]=1,7 \pm 0,4$.

Коэффициенты диффузии определяли из зависимостей дисперсии диффузионной границы, образуемой в стеклянной кювете (длина по ходу луча $h=30$ мм) при средней концентрации раствора, как правило, $c \leq 2,5 \cdot 10^{-4}$ г/см³. Полученные при таких концентрациях D принимали за экстраполированные на нулевую концентрацию значения D_0 . Оптической системой регистрации границы раствор – растворитель при седиментационно-диффузионном анализе был поляризационный интерферометр [9]. Инкремент показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ (табл. 1) определяли по площади, ограниченной интерференционной кривой, его среднее значение $(0,152 \pm 0,009)$ см²/г.

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя $\tau_0=85,4$ с. Величины параметра Хаггинаса представлены в табл. 1. В интервале температур 11–75° был измерен температурный коэффициент $[\eta]$, оказавшийся отрицательным; его среднее значение по четырем образцам равно $\Delta \ln [\eta]/\Delta T = -(6,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Гидродинамические характеристики измеряли при 25° либо приводили к этой температуре по стандартным соотношениям [9]. Инкремент плотности определяли пикнометрически для диализованных и недиализованных растворов. Диализ проводили с помощью целлофановых мембран. В обоих случаях получили идентичные значения $\Delta \rho/\Delta c = (1-\bar{v}\rho_0)=0,22 \pm 0,01$. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Среднее значение гидродинамического инварианта A_0 [9], рассчитанного по формуле $A_0=(R[D]^2[S][\eta])^{1/2}$, составляет $A_0=(3,2 \pm 0,25) \cdot 10^{-10}$ эрг·град⁻¹·моль^{1/2}; среднее значение седиментационного параметра $\beta_S=N_A(R^{-2}[D]^2[S]K_S)^{1/2}$ [10] составляет $\beta_S=(1,3 \pm 0,17) \cdot 10^7$ моль^{1/2}, где

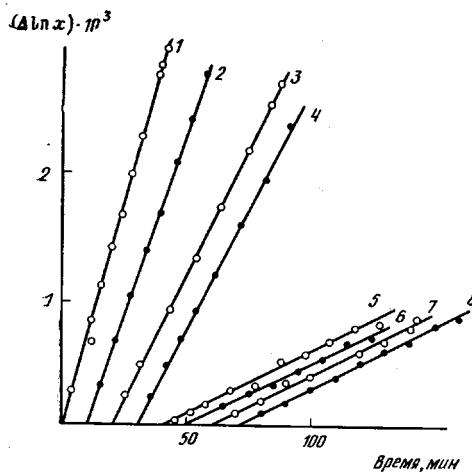


Рис. 1

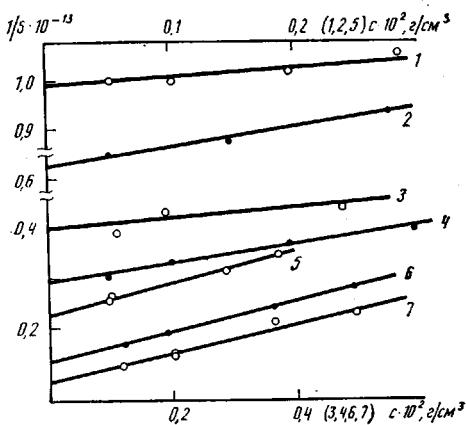


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\Delta \ln x$ от времени для фракций 1 (1–4) и 25 (5–8) при $c \cdot 10^4 = 5,8$ (1); 10,1 (2); 18,2 (3); 24,9 (4); 5,4 (5); 10,4 (6); 39,7 (7) и 56,9 g/cm^3 (8)

Рис. 2. Концентрационные зависимости S для фракций 25 (1), 20 (2), 18 (3), 12 (4), 6 (5), 4 (6) и 1 (7)

N_A — число Авогадро; R — газовая постоянная; $[D] = D_0 \eta_0 T^{-1}$; $[S] = S_0 \eta_0 (1 - \nu \rho_0)^{-1}$. Эти величины типичны для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях [9, 10].

ММ рассчитывали по формуле Сведберга. На рис. 3 представлены зависимости типа Куна — Марка — Хаувинка ($C_i = K_i M^{b_i}$, где $C_i = [\eta]$ или S_0 или D_0). Из рис. 3, где темными точками представлены данные для нефракционированных образцов, следует, что вся совокупность результатов измерений, как для фракций, так и для нефракционированных образцов, может быть описана единими зависимостями. При уменьшении ММ для зависимостей $[\eta] - M$ и $D - M$ наблюдается тенденция к уменьшению, а для $S - M$ — к увеличению наклона. Такой ход зависимостей типичен для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях и является прямым свидетельством влияния объемных эффектов на гидродинамические характеристики молекул ПВП в растворе.

Как показывает анализ экспериментальных данных, проведенный в работе [11], влияние объемных эффектов на размеры макромолекулярной цепи становится пренебрежимо мало при $L/A \leq 50 \pm 30$, где L — контурная длина молекулы, A — длина статистического сегмента Куна. Из дальнейшего станет ясно, что для ПВП это соответствует $M < 40 \cdot 10^3$. Поэтому при рассмотрении зависимостей рис. 3 выделим две области $M > 40 \cdot 10^3$ и $M < 40 \cdot 10^3$. В табл. 2 представлены значения параметров K_i и b_i , рассчитанные методом наименьших квадратов. По коэффициентам линейной кор-

Таблица 2

Параметры уравнений типа Куна — Марка — Хаувинка для молекул ПВП в 0,1 м. AcNa при 25°

Характеристика фракций	K_i	b_i	Δb_i	r_i
При $M \geq 40 \cdot 10^3$				
$[\eta]$	$8,86 \cdot 10^{-5}$	0,74	0,017	0,996
D	$2,42 \cdot 10^{-4}$	-0,58	0,014	0,996
S	$2,14 \cdot 10^{-5}$	0,42	0,014	0,9915
При $M \leq 40 \cdot 10^3$				
$[\eta]$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,53	0,055	0,955
D	$1,42 \cdot 10^{-4}$	-0,53	0,045	0,995
S	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,47	0,015	0,993

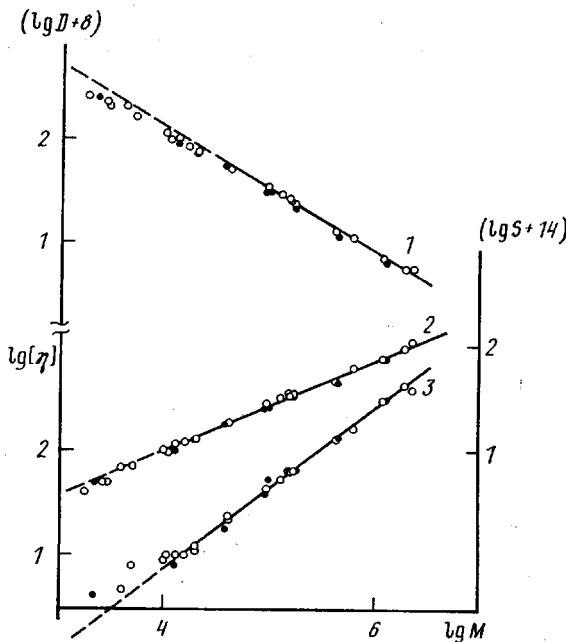


Рис. 3. Зависимости D_0 (1), S_0 (2), $[\eta]$ (3) от M_{SD} в логарифмических координатах. Светлые точки — фракции, темные — образцы

реляции r_i определяли среднеквадратичные погрешности K_i и b_i [12]: $(\Delta b/b)^2 = (1-r^2)/(n-2)r^2$, $\Delta \lg K_i = \Delta b (\sum (\lg M_i)^2/n)^{1/2}$, где n — количество точек, через которые проводят прямые.

Для линейных полимергомологов можно записать следующие соотношения, связывающие b_i и K_i :

$$|b_D| = 1 - b_s = 1/3(b_n + 1) \quad (1)$$

$$K_\eta^{1/2} K_D = A_0 \frac{T}{\eta_0} \quad (2)$$

$$K_\eta^{1/2} K_s = A_0 \frac{(1 - \bar{v}_D \rho_0)}{\eta_0 R} \quad (3)$$

Результаты, представленные в табл. 2, позволяют убедиться в хорошей выполнимости соотношений (1)–(3) в области $M \geq 4 \cdot 10^4$. В области $M \leq 4 \cdot 10^4$ соотношения (1)–(3) могут служить основой для корректировки значений b_i и K_i в пределах, ограниченных среднеквадратичными погрешностями Δb_i и $\Delta \lg K_i$. Тогда в области $M < 4 \cdot 10^4$ получаем: $[\eta] = 5,0 \cdot 10^{-4} M^{0.56}$, $D_0 = 1,29 \cdot 10^{-4} M^{-0.52}$, $S_0 = 1,15 \cdot 10^{-15} M^{0.48}$.

В работе [13] было предложено тестировать наличие (отсутствие) влияния объемных эффектов на размеры макромолекул по ходу зависимости $M/[\eta] = f(M^{1/2})$, полученной в широкой области M . Возможность такого тестирования определяется как величиной объемных эффектов, которую характеризуют параметром ϵ , где $\bar{h}^2 \sim M^{1+\epsilon}$ [14], \bar{h}^2 — среднеквадратичное расстояние между концами цепи, так и шириной интервала ММ. Очевидно, что аналогичные отклонения от линейной зависимости должны проявляться (хотя и в меньшей степени) в построениях $S_0 = f(M^{1/2})$ [15]. На рис. 4 представлены соответствующие данные для ПВП. Наблюдаемое отклонение от линейной зависимости в сторону оси абсцисс является указанием на объемное набухание макромолекул ПВП в области $M > 40 \cdot 10^3$.

Обычно оценки невозмущенных размеров цепей по гидродинамическим данным, полученным в термодинамически хороших растворителях, проводят используя экстраполяционные построения [16, 17]

$$[\eta]/M^{1/2} = \Phi_0 [(A/M_L)^{1/2} + 0,51 BM^{1/2}] \quad (4)$$

$$M^{1/2}/S_0 = \left(\frac{\eta_0 P_0 N_A}{(1-\bar{v}_0)} \right) [(A/M_L)^{1/2} + 0,2BM^{1/2}], \quad (5)$$

где $\Phi_0=2,87 \cdot 10^{23}$; $P_0=5,11$; M_L — масса единицы длины макромолекулы, равная M_0/λ ; B — параметр термодинамического взаимодействия полимер — растворитель. Можно использовать и другие, аналогичные по смыслу построения, например $(M^{1/2}/S_0)^3=f(M^{1/2})$ [18] или $([\eta]/M^{1/2})^{1/2}=f'(M^{1/2})$ [19].

На рис. 5 представлены построения, соответствующие формулам (4), (5). Из отсекаемых на оси ординат отрезков получены следующие оценки: по данным поступательного трения $A=(2,4 \pm 0,2)$ нм, по данным вискосимметрии $A_\eta=(1,7 \pm 0,1)$ нм. Соотношения (4), (5) получены на основе

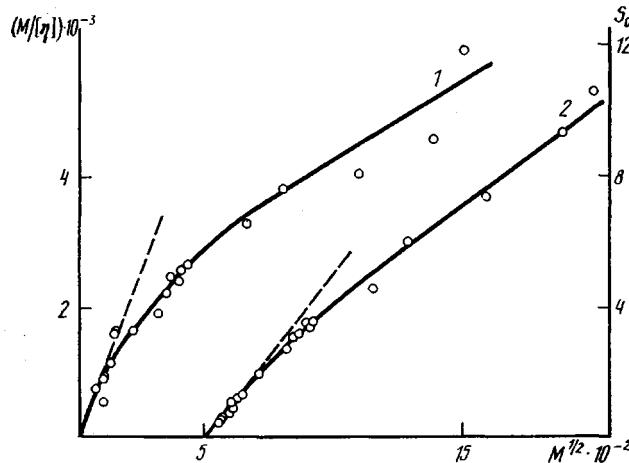


Рис. 4. Построения зависимостей $M/[\eta]$ (1) и S_0 (2) от $M^{1/2}$ для фракций ПВП

линейного приближения зависимости коэффициента набухания макромолекулы от параметра исключенного объема z [17]: $\alpha=(1+cz+\dots)$ и потому выполняются в области умеренных ММ (обычно $M < 5 \cdot 10^5$). В области $M \geq 1 \cdot 10^6$ наблюдается отклонение от линейной зависимости в сторону оси абсцисс. Для интерпретации данных во всей области ММ воспользуемся теорией [20], рассматривающей зависимость коэффициента поступательного трения червеобразного ожерелья от ММ с учетом влияния на размеры цепи эффектов исключенного объема. Так, для $[S]$ в первом приближении выполняется следующее соотношение:

$$[S]P_0N_A = \frac{3}{(1-\varepsilon)(3-\varepsilon)} \frac{M_L^{(1+\varepsilon)/2}}{A^{(1-\varepsilon)/2}} M^{(1-\varepsilon)/2} + \\ + \frac{M_L P_0}{3\pi} \left[\ln A/d - \frac{1}{3} \left(\frac{A}{d} \right)^{-1} - \varphi(\varepsilon) \right], \quad (6)$$

где d — гидродинамический диаметр цепи; $\varphi(\varepsilon)$ — функция, которая может быть табулирована [20].

Величину параметра ε рассчитывают по формуле $\varepsilon=(2b_n-1)/3=(2b_d-1)$ [14]. При этом полагают, что отклонение b_n от 0,5 связано с эффектами исключенного объема. В общем случае $\Delta b=b_n-0,5=\Delta b_d+\Delta b_n$, где Δb_d — отклонение, связанное с эффектами исключенного объема, а Δb_n с эффектами протекаемости макромолекул. Анализ теории $[\eta]$ червеобразных цепей при отсутствии объемных эффектов [21] с характерным для изучаемой системы отношением $d/A \approx 0,2-0,4$ приводит в области $M=(1-2) \cdot 10^6$ к оценке $\Delta b_n \leq 0,03$. Тем самым отклонения b_n от 0,5, связанные с эффектами протекания, сопоставимы для изучаемой системы с погрешностью определения b_n , и в первом приближении можно положить $\Delta b_n=0$. Тогда $\varepsilon=0,16$ и $\varphi(\varepsilon)=1,970$.

На рис. 6 представлена зависимость, соответствующая соотношению (6), на основе которого сделаны следующие оценки: из наклона $\Delta S_0/$

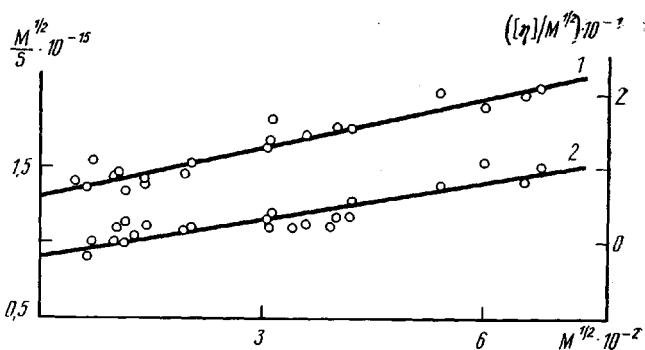


Рис. 5. Построения Бурхарда – Штокмайера – Фиксмана (1) и Кови – Байуотера (2) для фракций ПВП

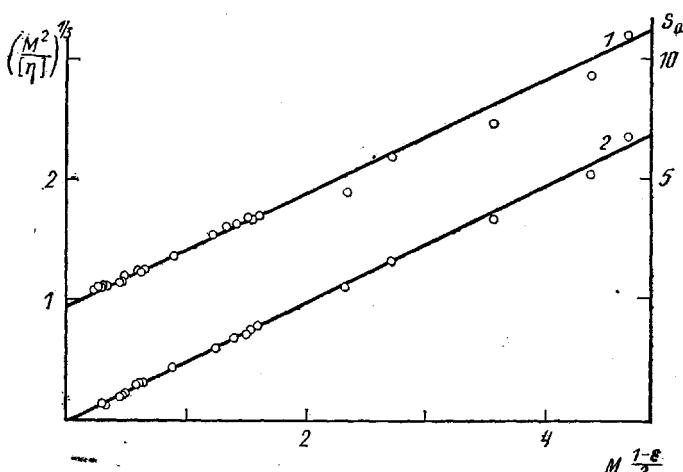


Рис. 6. Построения зависимостей S_A (1) и $(M^2/[\eta])^{1/2}$ (2) от $M^{\frac{1-\epsilon}{2}}$

$/\Delta M^{(1-\epsilon)/2} = (2,275 \pm 0,040) \cdot 10^{-15} - A_f = (2,5 \pm 0,11)$ нм, из отсекаемого отрезка $\Delta S_A = -(0,146 \pm 0,076) \cdot 10^{-13} - d = (0,58 \pm 0,08)$ нм. Предполагая постоянство размеров макромолекул в явлениях поступательного трения и вязкости и постоянство гидродинамического инварианта A_0 в гомологическом ряду полимера, аналогично работам [12, 22], можно записать

$$[S]P_0N_A = \left(\frac{M^2\Phi_0}{[\eta]} \right)^{1/2}$$

Таким образом, вискозиметрические данные будем рассматривать в координатах $(M^2/[\eta])^{1/2} = f(M^{\frac{1-\epsilon}{2}})$ (рис. 6), где вид функции дан правой частью соотношения (6). Из рис. 6 получаем $A_n = (1,9 \pm 0,1)$ нм, $d_n = (0,4 \pm 0,13)$ нм. Наблюдается удовлетворительная корреляция между оценками A , полученными из традиционных экстраполяционных процедур (4), (5) и из теории гидродинамических свойств червеобразного ожерелья с учетом объемных эффектов. Оценки гидродинамического диаметра молекул ПВП представляются разумными.

Вискозиметрические данные могут быть интерпретированы также на основе теории $[\eta]$ червеобразного ожерелья с учетом объемных эффектов [23]. Как показывает анализ формулы (28) работы [23], в области доста-

точно больших ММ можно записать

$$[\eta] = \frac{\Phi(\epsilon) A^{\frac{3-3\epsilon}{2}}}{M_L^{\frac{3+3\epsilon}{2}} \left(1 + \frac{5}{6}\epsilon + \frac{1}{6}\epsilon^2\right)^{\frac{3}{2}}} M^{\frac{1+3\epsilon}{2}}, \quad (7)$$

где $\Phi(\epsilon) = 2,86 \cdot 10^{23} (1 - 2,63\epsilon + 2,86\epsilon^2)$ [14].

Из формулы (7) следует при $\epsilon = 0,16$: $\Phi = 1,87 \cdot 10^{23}$ и $A_\eta = 2,0$ нм. Поскольку $\frac{1+3\epsilon}{2} = b_\eta$, формула (7) является обоснованием соотношения

Куна — Марка — Хаувиника в области больших ММ для гибкоцепных полимеров. На основе этой формулы понятна корреляционная связь между K_η и b_η , попытки установления которой для гибкоцепных полимеров предпринимались неоднократно [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельковская Ф. П. Химия винилпирролидона и его полимеров. М., 1970.
2. Haaf F., Sanner A., Straub F. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 143.
3. Linke W., Vogel F. G. M. // Polymer News. 1987. V. 12. № 8. P. 232.
4. Dialer K., Vogler K. // Makromolek. Chem. 1951. B. 6. S. 191.
5. Scholtan W. // Makromolek. Chem. 1952. B. 7. S. 209.
6. Frank H. P., Levy G. B. // J. Polymer Sci. 1953. V. 10. № 4. P. 371.
7. Miller L. E., Hamm F. A. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 1. P. 110.
8. Кириш Ю. Э., Карападзе Т. М., Свергун В. И., Сусь Т. А., Суткевич О. И., Твердохлебова И. И., Панов В. П. // Хим.-фармацевт. журн. 1980. Т. 14. № 7. С. 107.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
10. Павлов Г. М., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 353.
11. Norisue T., Fujita H. // Polymer J. 1982. V. 14. № 2. P. 143.
12. Павлов Г. М., Селюнин С. Г., Шильдяева Н. А., Якопсон С. М., Эфрос Л. С., Усова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1627.
13. Магарик С. Я., Павлов Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 18. С. 1691.
14. Птицын О. Б., Эйзерн Ю. Е. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 9. С. 1105.
15. Бушин С. В., Астапенко Э. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1499.
16. Stockmayer W. H., Fixman M. // J. Polymer Sci. C. 1963. № 1. P. 137.
17. Cowie J. M. G., Bywater S. // Polymer. 1965. V. 6. № 4. P. 197.
18. Цветков В. Н., Харди Д., Штенниковая И. Н., Корнеева Е. В., Пирогова Г. Ф., Нигра К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 349.
19. Павлов Г. М., Шильдяева Н. А. // Химия древесины. 1988. № 4. С. 10.
20. Gray H. B., Bloomfield V. A., Hearst J. E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
21. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
22. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Бушин С. В., Астапенко Э. П., Бойков А. А., Шильдяева Н. А., Диденко С. В., Маличенко Б. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2343.
23. Sharp P., Bloomfield V. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 5. P. 2149.
24. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21.03.89

G. M. Pavlov, Ye. F. Panarin, Ye. V. Korneeva, K. V. Kurochkin,
V. Ye. Baikov, V. N. Ushakova

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF POLYVINYL PYRROLIDONE MOLECULES FROM THE DATA OF SEDIMENTATION-DIFFUSIONAL ANALYSIS AND VISCOMETRY

Summary

Coefficients of translational diffusion D_0 and sedimentation S_0 and intrinsic viscosity $[\eta]$ of samples and fraction of polyvinylpyrrolidone in 0.1 M solution of sodium acetate have been measured in the $(2-2200) \cdot 10^3$ MM range. For $M > 4 \cdot 10^4$ $[\eta] = 8.86 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.74}$, $D_0 = 2.42 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0.58}$, $S_0 = 2.14 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0.42}$, while for $M < 4 \cdot 10^4$ $[\eta] = 5.0 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.56}$, $D_0 = 1.29 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0.52}$, $S_0 = 1.15 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0.48}$. The hydrodynamic invariant $A_0 = (3.2 \pm 0.25) \cdot 10^{-10}$ erg·grad $^{-1}$ mol $^{1/2}$, the sedimentation parameter $\beta_S = (1.3 \pm 0.17) \cdot 10^{-7}$ mol $^{1/2}$, the temperature coefficient of viscosity is negative $\Delta \ln [\eta]/\Delta T = -6.3 \cdot 10^{-3}$ grad $^{-1}$. The equilibrium rigidity A and hydrodynamic diameter d of chains simulating the macromolecules in solution have been evaluated basing on the theory of hydrodynamic properties of the worm-like necklace taking into account the excluded volume effect. A estimations coincide with values obtained from Burchard-Stockmayer-Fixman and Cowy-Bywater approaches: $A = (2.1 \pm 0.3)$ nm and $d = (0.5 \pm 0.13)$ nm.