

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 1

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕДИМЕНТАЦИИ И ДИФФУЗИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА

*В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин,
И. Б. Степаненко*

Применение поляризационного интерферометра [1] в исследованиях диффузии полимеров в растворах [2] позволило значительно понизить концентрации изучаемых растворов. Это обстоятельство сыграло решающую роль в установлении новых закономерностей в явлении диффузии гибких цепных молекул [3—5].

В предыдущей работе [6] было показано, что та же оптическая методика может быть в принципе использована для изучения процессов седиментации в ультрацентрифуге.

Настоящая работа посвящена практическому осуществлению такого рода исследований, которые проводятся с фракциями полифенилметакрилата (ПФМА)*.

Для получения более полной информации о гидродинамических свойствах макромолекул ПФМА, параллельно с седиментационными исследованиями проводили также измерения вязкостей и диффузии тех же образцов.

Данные эксперимента

Исследование диффузии проводили с использованием поляризационного интерферометра [2—5]. Растворителем служил бутилацетат. Исходная концентрация раствора с составляла 0,05 %. Данные диффузионных измерений представлены на рис. 1. Обработку результатов измерений проводили обычным методом, описанным в [2—5]. Вычисленные коэффициенты диффузии D фракций сведены во 2-м столбце таблицы.

Измерения вязкости растворов ПФМА в бутилацетате проводили в вискозиметре Оствальда при среднем градиенте скорости $g \approx 1000$ сек⁻¹. Результаты измерений представлены на рис. 2. Зависимость η_{sp}/c от c выражается обычной прямой Хаггинаса:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (1)$$

со средним значением $k' = 0,53$. Полученные значения характеристических вязкостей $[\eta]$ помещены в 3-м столбце таблицы.

Измерения константы седиментации S растворов ПФМА в бутилацетате проводили на воздушной ультрацентрифуге УЦА-1 при скорости вращения 42 000 об/мин. Ротор ультрацентрифуги вращался в атмосфере водорода при постоянном давлении $P \sim 20$ мм рт. ст. Терmostатирование ротора осуществляли при помощи холодильника-змеевика, помещенного в каме-

* Образец полифенилметакрилата был синтезирован в лаборатории М. М. Котона (ИВС АН СССР), которому авторы выражают глубокую благодарность.

ре ультрацентрифуги. Этим способом удавалось поддерживать температуру ротора постоянной в пределах $\pm 0,2-0,3^\circ$ на протяжении всего опыта. Температура ротора в описываемых опытах обычно была на уровне 23-24°.

Ультрацентрифуга была снабжена поляризационным интерферометром, аналогичным употребляемому в диффузиометрах [2-5], с некоторыми конструктивными изменениями. Схема интерферометра приведена в работе [6]. В соответствии с теорией интерферометра, при образовании

резкой седиментационной границы на интерференционной полосе появляется прямоугольный пик с высотой, пропорциональной концентрации и шириной, равной двоению шпатов «а». Скорость движения пика определяется константой седиментации. Со временем, под влиянием полидисперсности фракции и диффузии происходит размывание границы. Это размывание приводит к изменению формы интерференционного пика, который из прямоугольника превращается в пределе в гауссову кривую. Анализ изменения формы пика во времени позволяет сделать количественные выводы о полидисперсности фракции (размытие границы, вызываемое диффузией, может быть исключено, если известен коэффициент диффузии фракции D , определяемый независимым экспериментом).

На рис. 3 в качестве при-

Рис. 1. Зависимость величины $1/k = 4Dt$ для растворов фракций ПФМА в бутилацетате
Цифры на графике соответствуют номерам фракций

мера приведены фотографии интерференционных полос, полученных через разные промежутки времени после начала седиментации 5-й фракции ПФМА. На фотографиях заметно смещение пика в направлении от мениска (который в данном случае совпадает с верхом кюветы) ко дну, а также его расширение во времени.

Физические свойства растворов фракций ПФМА в бутилацетате

Фракция, №	$D \cdot 10^{-4}$	$[\eta]$	$S \cdot 10^{13}$	$\sigma \cdot 10^{13}$	$M \cdot 10^{-4}$	$(\bar{h})^{1/2}, \text{ Å}$	$(\bar{h}_f)^{1/2}, \text{ Å}$	$(\frac{\bar{h}}{\bar{h}_f})^{1/2}$	$A \cdot 10^4$	$P \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4}$
1	1,27	1,15	19,50	5,26	1,10	840	280	2,90	3,80	2,9
2	1,86	0,64	17,00	3,45	0,57	560	194	2,90	3,26	2,7
3	2,50	0,46	12,80	3,00	0,36	430	154	2,80	3,36	2,5
4	3,18	0,33	10,80	2,12	0,24	340	126	2,70	3,34	2,5
5	5,08	0,20	7,46	1,98	0,103	210	86	2,44	3,41	2,6
6	5,90	0,16	6,06	1,34	0,072	180	68	2,60	3,26	2,4
7	9,30	0,12	4,74	1,79	0,036	130	48	2,70	3,70	2,7
8	11,80	0,097	3,81	1,86	0,023	110	39	2,80	3,76	2,7
Среднее								3,49	2,6	

При вращении ротора, в результате напряжений, появляющихся в стеклах окошек кюветы, интерференционные полосы наклоняются и искривляются. Однако оказывается возможным компенсировать эти искривления по крайней мере в рабочей части кюветы. Это достигается применением клина специальной конструкции. Фотографии рис. 3 получены при помощи такого клина.

Коэффициент седиментации S вещества в растворе определяется из уравнения [7]

$$S = \frac{1}{\omega^2 x_m} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\omega^2} \frac{d \ln x_m}{dt}, \quad (2)$$

где x — радиальная координата, ω — угловая скорость, x_m — положение границы (в первом приближении, определяемое по положению максимума кривых рис. 3). Из уравнения (2) следует, что зависимость $\ln x_m$ от t должна выражаться прямой линией, наклон которой определяет S . На рис. 4 представлена подобная зависимость для растворов всех исследованных фракций ПФМА в бутилацетате. Для удобства построения начальные точки всех полученных прямых совмещены в начале координат.

Как показали измерения, концентрационная зависимость коэффициента седиментации для исследованных фракций ПФМА практически отсутствует (рис. 5). Поэтому исследования седиментации для всех фракций были проведены при одной концентрации — 0,05 %, а значения S , найденные из наклонов прямых рис. 4, приняты совпадающими с константами седиментации S_0 , соответствующими бесконечно разбавленным растворам. Таким образом, значения S_0 приведены в 4-м столбце таблицы.

На рис. 6 представлено изменение контура интерференционной полосы во времени при седиментации 1-й фракции. Как следует из теории [6], полуширина контура этой полосы χ_0 связана со стандартным отклонением Δ распределения $dc/d\chi$ в уравнении:

$$\Phi\left(\frac{\chi_0 + a}{2\Delta\sqrt{2}}\right) - \Phi\left(\frac{\chi_0 - a}{2\Delta\sqrt{2}}\right) = \Phi\left(\frac{a}{2\Delta\sqrt{2}}\right). \quad (3)$$

Здесь

$$\chi = x - x_m, \quad \Phi(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-y^2} dy — \text{интеграл вероятности}$$

Стандартное отклонение Δ является суммой стандартных отклонений [8] седиментационного Δ_s и диффузионного $\Delta_D = 2Dt$:

$$\Delta^2 = \Delta_s^2 + \Delta_D^2. \quad (4)$$

Однако, как показывает использование данных о диффузии для всех исследованных фракций ПФМА, Δ_D на два порядка меньше Δ_s , поэтому можно считать, что $\Delta \approx \Delta_s$. Стандартное отклонение Δ_s с достаточной степенью приближения связано со стандартным отклонением $\sigma = (\Delta s^2)^{1/2}$

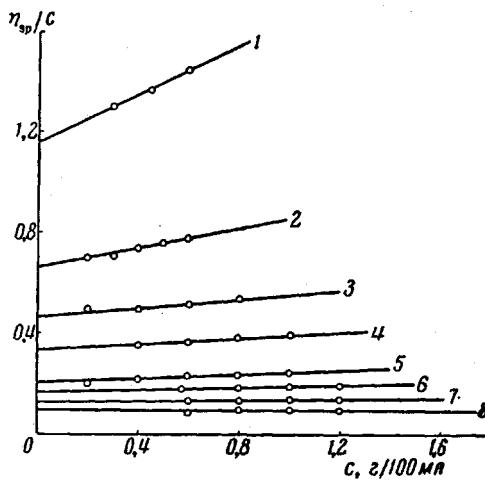


Рис. 2. Зависимость величины η_{sp}/c от c для растворов фракций ПФМА в бутилацетате
Цифры на графике соответствуют номерам фракций

распределения полимера по константам седиментации [9]

$$\Delta s = x_m \omega^2 t \sigma. \quad (5)$$

Значения стандартного отклонения σ распределения dc/ds для фракций ПФМА представлены в 5-м столбце таблицы.

Обсуждение результатов

Как показывают описанные опыты (рис. 5), применение метода поляризационного интерферометра позволяет надежно изучать явление седиментации при концентрациях раствора, порядка 0,01 %. Отметим, что

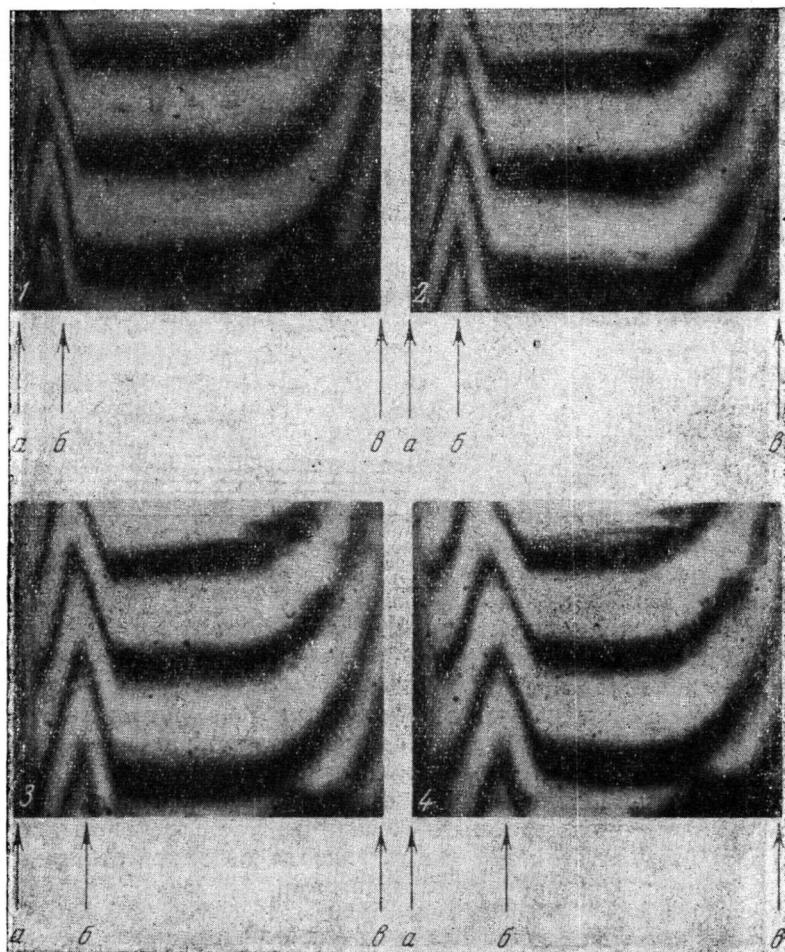


Рис. 3. Контур интерференционной полосы и его изменение во времени для растворов 5-й фракции ПФМА в бутилацетате
Время, мин.: 1 — 35; 2 — 41, 3 — 47, 4 — 53, а — мениск, б — граница,
в — дно кюветы

другие оптические методы, применяемые обычно для изучения седиментации, в лучшем случае дают возможность измерять константы седиментации в растворах, концентрации которых не ниже 0,05 % [8], исключая метод ультрафиолетового поглощения, пригодный только для биологических полимеров.

Сочетание седиментационных и диффузионных измерений позволяет определить молекулярный вес полимера по формуле Сведберга:

$$M = \frac{s_0}{D} \frac{RT}{1 - \bar{v}_p}. \quad (6)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, T — температура проведения опыта в $^{\circ}\text{К}$, v — парциальный удельный объем полимера в данном растворителе, ρ — плотность растворителя.

Парциальный удельный объем v , определенный нами для растворов ПФМА в бутилацетате обычным методом [7], оказался равным $0,761 \text{ см}^3/\text{г}$. Молекулярные веса фракций ПФМА, вычисленные по формуле (6), представлены в 6-м столбце таблицы.

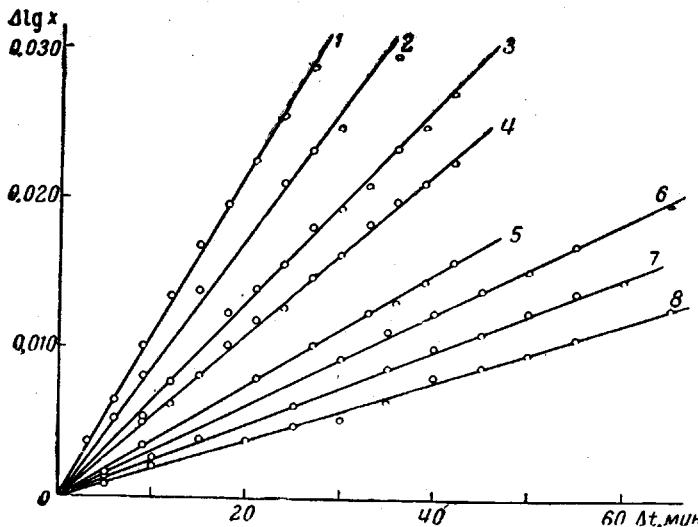


Рис. 4. Зависимость $\lg x_m$ от t для растворов фракций ПФМА в бутилацетате

Цифры на графике соответствуют номерам фракций

На рис. 7 изображена в двойном логарифмическом масштабе зависимость констант седиментации и диффузии от молекулярного веса, а также от характеристической вязкости растворов фракций ПФМА в бутилацетате. Экспериментальные точки ложатся на прямые, из которых могут быть получены следующие выражения для зависимости:

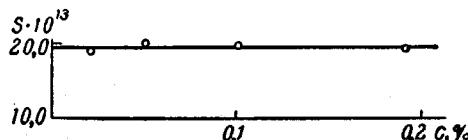
$$s = 1,55 \cdot 10^{-15} M^{0.46}, \quad D = 2,51 \cdot 10^{-4} M^{-0.55}, \quad [\eta] = 1,47 \cdot 10^{-4} M^{0.63}.$$

В 7-м и 8-м столбцах таблицы представлены соответственно размеры макромолекул, вычисленные по формуле Флори

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M}$$

с использованием значения константы Флори $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$, и размеры $(\bar{h}_f^2)^{1/2}$, полученные в предположении полной свободы вращения вокруг

Рис. 5. Концентрационная зависимость константы седиментации S для раствора 1-й фракции ПФМА в бутилацетате



связей. В 9-м столбце помещены отношения этих размеров. Как видно из таблицы, отношение $(\bar{h}^2/\bar{h}_f^2)^{1/2}$ несколько увеличивается с увеличением молекулярного веса, что указывает на наличие объемных эффектов.

В 10-м и 11-м столбцах таблицы вычислены диффузионная постоянная [10, 11] $A = \eta_0 D(M[\eta])^{1/2} T^{-1}$ и эквивалентная ей постоянная [12]

$$P^{-1} \Phi^{1/2} = \frac{\eta_0 N S [\eta]^{1/2}}{M^{1/2} [1 - v \rho]},$$

где η_0 — вязкость растворителя, N — число Авогадро.

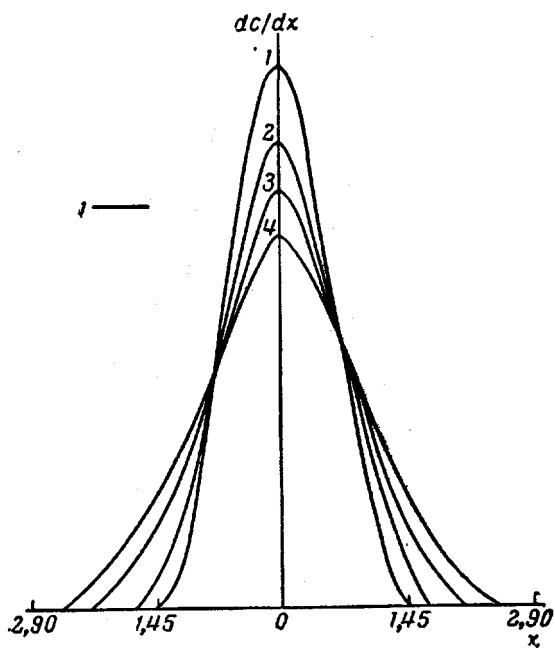


Рис. 6. Контур интерференционной полосы для раствора 1-й фракции ПФМА в бутилакрилате
Время, мин: 1 — 12, 2 — 15, 3 — 18, 4 — 21

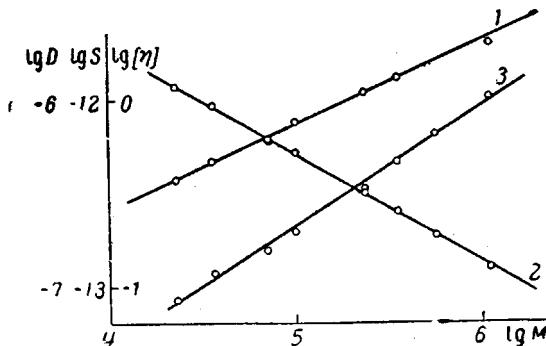


Рис. 7. Логарифмическая зависимость констант седиментации (1), диффузии (2) и характеристической вязкости (3) растворов фракций ПФМА в бутилакрилате от молекулярного веса

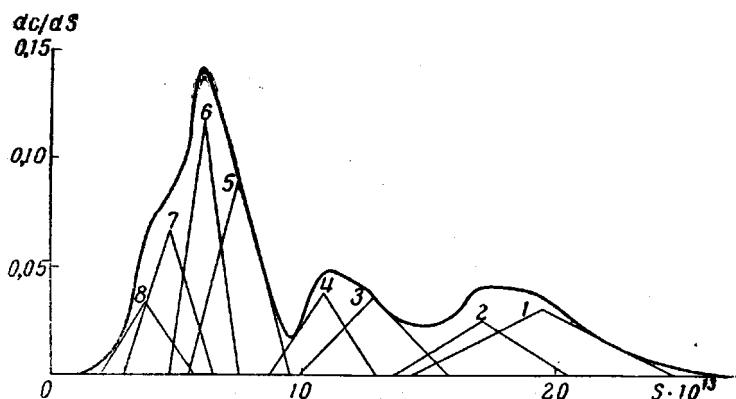


Рис. 8. Молекулярно-весовое распределение dc/dS образца ПФМА

Средние значения этих констант $A = 3,49 \cdot 10^{-10}$ и $P^{-1}\Phi\% = 2,6 \cdot 10^6$ хорошо согласуются с величинами, найденными в других работах [4, 5, 10—12]. В заключение, методом треугольников [9] построено распределение по константам седиментации исходного образца ПФМА, из которого были получены исследованные фракции. Соответствующий график представлен на рис. 8. Характерной особенностью полученного распределения является его большая ширина и наличие трех максимумов. Напомним, что подобный тип распределения был найден также для поли-*n*-третичного бутилфенилметакрилата [13, 14], полученного в условиях полимеризации, сходных с условиями получения исследованного здесь ПФМА.

Выводы

1. Применение метода поляризационного интерферометра для изучения седиментации растворов полимеров позволяет надежно проводить измерения констант седиментации при концентрациях раствора, порядка 0,01 %. Это дает возможность определять константу седиментации без экстраполяции на бесконечное разведение даже для полимеров, молекулярные веса которых лежат выше миллиона.

2. Методом поляризационного интерферометра изучены седиментация и диффузия фракций полифенилметакрилата, а также вязкость растворов в бутилацетате, предложены формулы, связывающие молекулярный вес фракций с константами диффузии, седиментации и характеристической вязкостью.

3. Получено молекулярно-весовое распределение исходного образца ПФМА, отличающееся большой шириной и наличием нескольких максимумов.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета

Поступила в редакцию
6 VIII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Лебедев, Труды ГОИ, 5, 53, 1, 1931.
2. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 701, 1951.
3. В. Н. Цветков, С. П. Кроzer, Докл. АН СССР, 81, 383, 1951.
4. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 29, 640, 1959.
5. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 29, 1393, 1959.
6. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962.
7. T. Svedberg, K. O. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, Clarendon Press, 1940.
8. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
9. P. O. Kinell, B. G. Rånby, Advances Colloid Sci., 3, 161, 1950.
10. G. Vallet, J. Chem. Phys., 47, 649, 1950.
11. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, 88, 49, 1953.
12. L. Mandelkern, A. P. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
13. С. Е. Бреслер, Т. В. Шереметьева, С. Я. Френкель, М. Г. Женевская, Ж. физ. химии, 31, 109, 1957.
14. В. Н. Цветков, О. В. Каллисто, Ж. физ. химии, 33, 710, 1959.

INVESTIGATION OF SEDIMENTATION AND DIFFUSION IN POLYMER SOLUTIONS BY POLARIZATION INTERFEROMETRY

V. N. Tsvetkov, V. S. Skazka, N. A. Nikitin, I. B. Stepanenko

Summary

The application of the polarization interferometer to determine sedimentation in polymer solutions allows reliable determination of sedimentation constants at concentrations of the order of 0.01%. The constants can therefore be determined without extrapolation to infinite dilution even for polymers, whose molecular weights are above a million. The method has been employed to study sedimentation and diffusion of polyphenylmethacrylate fractions and the viscosity of their butyl acetate solutions. Formulas correlating the molecular weight of the fractions, with the diffusion, sedimentation and intrinsic viscosity constants have been derived.