

УДК 541.64 : 532.77

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ
СЕДИМЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

B. С. Сказка, B. M. Ямщикова

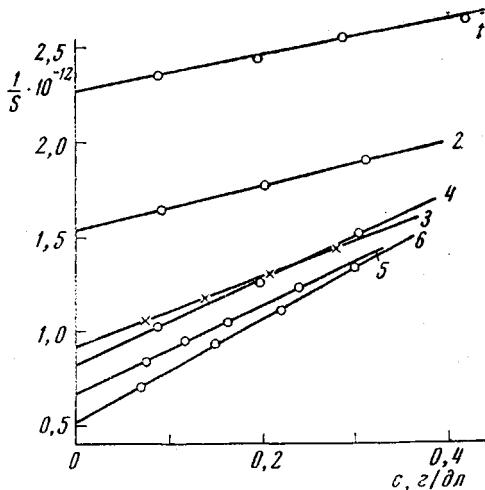
Концентрационная зависимость коэффициента седиментации S при не слишком больших концентрациях полимерных растворов ($c \leq 1 / [\eta]$) определяется соотношением [1]

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_s c) = \frac{1}{S_0} (1 + \gamma [\eta] c), \quad (1)$$

где S_0 — константа седиментации при бесконечном разбавлении, k_s и γ — константы, характеризующие концентрационную зависимость седиментации, $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

Для большого класса гибких полимеров, молекулы которых в хороших растворителях имеют конформацию непротекаемого гауссова клубка, сохраняется постоянство величины $\gamma = K_c / [\eta] \sim 1,7$, независимо от молекулярного веса M [2, 3]. Исключением из этого правила являются молекулы полиметилметакрилата (ПММА), для которых γ убывает с ростом M [2, 4]. Для ряда макромолекулярных структур значение $\gamma < 1,7$. Так, для производных целлюлозы, по данным работы [2], $\gamma < 1$, для поли-N-изобутилмалеинимида в бутилацетате $\gamma \approx 1$ [5].

Можно предположить, что величина γ является некоторой характеристикой конформационного состояния молекул полимеров в растворе, в частности, степени их протекаемости растворителем (т. е. величины гидродинамического взаимодействия в растворе). Протекаемость макромолекул можно охарактеризовать, например, величиной отношения $A/d = \chi$, где A — сегмент Куна полимерной молекулы, d — ее эффективный радиус в растворе. Величина χ у разных полимеров может существенно меняться, принимая значения от нескольких единиц для макромолекул с сильным гидродинамическим взаимодействием до нескольких сотен для практически полностью протекаемых макромолекул. Представляло интерес провести сравнение параметров γ и χ в широком диапазоне изменений χ . С этой целью была изучена концентрационная зависимость константы седиментации для ряда полимеров различного химического строения.



Зависимость обратной константы седиментации $1/S$ от концентрации для растворов фракций ЦЛФБС в бутилацетате. $M \cdot 10^5 = 1,1$ (1); 2,8 (2); 7,9 (3); 10,3 (4); 14,3 (5) и 23,0 (6)

Экспериментальные данные

Седиментационные измерения проводили на отечественной ультрацентрифуге с воздушным приводом УЦА-1, снабженной поляризационным интерферометром, [6, 7] при скорости вращения 45 000 об/мин и при комнатной температуре. Точность поддержания температуры в течение опыта была не менее $\pm 0,3^\circ$. Обработка результатов измерений была обычной [8]. На рисунке в качестве примера представлена концентрационная зависимость величины $1/S$ для некоторых фракций циклониевого полифенилизобутилсилоксана (ЦЛФБС) в бутилацетате. По наклону полученных прямых определяли величину k_s , которую использовали в дальнейших расчетах. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли с помощью обычного вискозиметра Оствальда с введением в случае необходимости поправок на градиент скорости в капилляре, величина которого для использованного вискозиметра составляла $\sim 600 \text{ сек}^{-1}$, и экстраполяцией данных к нулевому градиенту скорости сдвига. Молекулярные веса фракций определяли по значениям константы седиментации S_0 и коэффициента диффузии D_0 [8], определенного в независимом эксперименте на поляризационном диффузометре [1].

Данные по величине γ получены для следующих систем: 1) поливинилстеарат в октане (ПВС) при 18° ; 2) поли-4-винилпиридин (ПВП) и поли-2-метил-5-винилпиридин (ПМВП) в хлороформе [9]. В этих системах имеется специфическое взаимодействие макромолекул винилпиридина с хлороформом, существенно увеличивающее их жесткость (по сравнению с жесткостью ПВП и ПМВП в этилацетате) [10]; 3) ЦЛФБС в бутилацетате; 4) диметилфосфонокарбамат целлюлозы (уретанцеллюлоза, УЦ) в воде [11]. В водных растворах УЦ ведет себя как слабая поликислота, однако при ионной силе раствора $I = 0,2 \text{ моль/л}$ полизелектролитные эффекты отсутствуют.

Кроме того, использованы данные работы [12] по изучению концентрационной зависимости S гraft-сополимеров полистирол (ПС), полиметилметакрилат и экспериментальные данные по гибким полимерам.

Экспериментальные данные для изученных систем представлены в таблице.

Экспериментальные данные для изученных полимеров

Полимер	$M \cdot 10^{-5}$	$A, \text{ \AA}$	κ	$S_0 \cdot 10^{13}$	K_s	$[\eta]$	γ
ПС		20	4—5				1,66
Графт-сополимер ПС — ПММА	~ 80	2—4					2,8 (1,5)*
ПВС **	8,5 6,1 4,1 1,5	70	4	16,0 13,3 12,0 7,4	1,05 0,71 0,61 0,43	0,64 0,46 0,41 0,25	1,64 1,54 1,48 1,70
ПВП	8,47 2,57 2,54	38	8—10	10,4 6,6 5,3	2,72 1,12 0,55	1,95 1,4 0,78	1,4 0,8 0,7
ПМВП	11,1 8,3 2,7	38	8—10	12,8 12,0 7,6	5,3 4,1 1,5	4,2 2,9 1,5	1,3 1,4 1,0
ЦЛФБС	24,0 14,3 10,3 7,9 2,8 1,1	100	16	19,0 14,9 12,3 10,9 6,6 4,5	5,0 3,37 2,7 2,0 0,75 0,4	2,92 2,4 2,12 1,68 1,06 0,47	1,7 1,4 1,3 1,2 0,7 0,85
УЦ	24,0 18,0 13,0 9,0 5,0 2,0	160	27	12,3 11,4 11,1 9,5 6,5 5,7	9,2 7,7 6,0 4,4 2,0 1,2	10,1 9,0 7,8 6,8 5,0 2,3	0,9 0,86 0,77 0,6 0,4 0
ПБГ		2200	440				

* Величина $\gamma = 1,5$ получена при экстраполяции данных на нулевую скорость вращения ротора ультрацентрифуги $\omega = 0$.

** Молекулярные веса измерены по светорассеянию в октане.

Обсуждение результатов

Теория Хирста [13] позволяет в отсутствие объемных эффектов связать константу седиментации макромолекулы в растворе S_0 с ее основными конформационными характеристиками — величиной сегмента Куна A и отношением A к эффективному диаметру d

$$\frac{S_0}{1 - \bar{v}\rho} = \frac{1,843}{3\pi\eta_0 N_A} \left(\frac{M}{LA} \right)^{\kappa} M^{\kappa} + \frac{1}{3\pi\eta_0 N_A} \left(\frac{M}{L} \right) \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right], \quad (2)$$

где ρ и η_0 — плотность и вязкость растворителя соответственно, \bar{v} — парциальный объем полимера, N_A — число Авогадро, L — контурная длина полимерной цепи.

Если зависимость S_0 от M может быть представлена в виде

$$S_0 = kM^{0.5}, \quad (3)$$

из уравнения (2) следует значение $\kappa = A/d = 4.2$.

Величина κ может быть приписана большому классу так называемых гибких полимеров, имеющих в растворе конформацию непротекаемого гауссова клубка, поскольку для них, как правило, выполняется соотношение (3). Это же значение κ было получено нами для молекул ПВС ($A = 70 \text{ \AA}$). По данным работы [12] и наших измерений, для граffт-сополимеров стирола и метилметакрилата $\kappa \sim 2-4$. Обращаясь к экспериментальным данным по величине γ , помещенным в таблице, мы видим, что для всех упомянутых выше полимеров, характеризующихся значением $\kappa \sim 2-4$ (случай сильного гидродинамического взаимодействия), $\gamma \sim 1,7$ и не зависит от молекулярного веса.

Величина κ для молекул ПВП и ПМВП может быть оценена из предположения, что, в силу своего химического строения, эффективный диаметр этих молекул не может заметно отличаться от диаметра молекулы ПС. Полагая для ПС $d \sim 4-5 \text{ \AA}$, получаем для ПВП и ПМВП $\kappa \sim 8-10$. При этих значениях κ наблюдается отчетливая зависимость γ от молекулярного веса. Значения γ приближаются к пределу $\sim 1,4$ лишь при больших молекулярных весах, когда макромолекулу ВП в растворе можно моделировать непротекаемым гауссовым клубком. При уменьшении M значения γ для молекул ПВП и ПМВП падают, что может быть следствием их частичной протекаемости, т. е. уменьшения гидродинамического взаимодействия. С ростом величины κ убывают и абсолютные значения γ , что особенно заметно при $\kappa = 27$ (УЦ). Если для $\kappa = 16$ (ЦЛФБС) при больших молекулярных весах макромолекулу еще можно моделировать непротекаемым гауссовым клубком ($\gamma = 1,7$ при $M = 2,4 \cdot 10^6$), то для молекул УЦ во всем исследованном интервале молекулярных весов обнаруживается частичная протекаемость. По данным работы [14], в которой изучали седиментацию поли- γ -бензил- L -глутамата (ПБГ) в диметилформамиде ($A = 220 \text{ \AA}$; $\kappa = 440$), концентрационная зависимость S практически отсутствует, и $\gamma \sim 0$. Как известно, макромолекула ПБГ в спиральной конформации практически полностью протекаема для растворителя.

Таким образом, величина γ , по-видимому, может быть связана со степенью протекаемости макромолекул в растворе. Поэтому зависимость γ от молекулярного веса может служить количественной характеристикой протекаемости макромолекулярного клубка при изменении M . Правда, чувствительность такой оценки протекаемости, вероятно, не слишком велика — значения γ в хороших растворителях меняются от 1,7 для непротекаемого гауссова клубка с сильным гидродинамическим взаимодействием до ~ 0 для практически полностью протекаемой макромолекулы.

Авторы считают своим приятным долгом принести глубокую благодарность В. Н. Цветкову за ценные критические замечания, высказанные при обсуждении этой работы.

Выводы

1. Изучена концентрационная зависимость константы седиментации в растворах некоторых полимеров различного химического строения.

2. Проведено сопоставление параметров $\gamma = \frac{k_s}{[\eta]}$ и $\kappa = \frac{A}{d}$ для этих

полимеров в широком диапазоне изменения величины κ и молекулярного веса и установлена корреляция между γ и κ .

3. Высказано предположение о возможности оценки протекаемости макромолекулярного клубка по зависимости γ от молекулярного веса полимера.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
14 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. M. Wales, K. E. Van Holde, J. Polymer Sci., 14, 81, 1954.
3. H. Jamakawa, J. Chem. Phys., 11, 2995, 1962.
4. H. Lütje, J. Meuighoff, Makromolek. Chem., 72, 214, 1964.
5. В. Н. Цветков, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, Т. В. Шереметьева, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., А10, 903, 1968.
6. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; А9, 1249, 1967.
7. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, 17, 119, 1964.
8. T. Svedberg, K. O. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
9. С. Я. Любина, В. С. Сказка, И. А. Стрелина, Г. В. Таракова, В. М. Ямщиков, Высокомолек. соед., А14, 1371, 1972.
10. И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, В. Е. Бычкова, Г. М. Павлов, Ж. Согомонянц, Высокомолек. соед., Б14, 118, 1972.
11. Э. Н. Захарова, Л. И. Кузенко, В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Таракова, В. М. Ямщиков, Вестник ЛГУ, 16, 55, 1970.
12. А. Н. Черкасов, Т. Н. Осицова, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., А10, 1348, 1968.
13. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
14. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штеникова, В. Р. Глушenkova, Г. В. Таракова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965.

CONCENTRATION DEPENDENCE OF THE SEDIMENTATION CONSTANT OF MACROMOLECULES IN SOLUTION

V. S. Skazka, V. M. Yamshchikov

Summary

The concentration dependence of the sedimentation constant in solutions of some polymers with different macromolecular chain stiffness has been studied. The parameters $\kappa = A/d$ and $\gamma = k_s/[\eta]$ for these polymers have been correlated for a wide range of κ . It is suggested that it is possible to estimate the degree of draining of the macromolecular coil from the dependence of γ on molecular weight.