

УДК 541(64+18.043.5)

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИСКУССТВЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ
ГРАНИЦЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СЕДИМЕНТАЦИИ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов

Исследована возможность применения метода искусственной концентрационной границы к изучению растворов синтетических полимеров. Показано, что величина константы седиментации и параметры концентрационной зависимости коэффициента седиментации синтетических полимеров могут быть определены в одном опыте по методу искусственно создаваемой концентрационной границы при использовании растворов малых концентраций. Для определения константы седиментации по приведенным формулам не требуется знания величины концентрации раствора.

При изучении седиментации подавляющего большинства полимеров необходим учет концентрационной зависимости коэффициента седиментации. В работах [1, 2] предложен способ определения константы седиментации S_0 и концентрационной зависимости $S(c)$ в одном опыте в кювете с искусственно создаваемой концентрационной границей. При этом изучали полимеры биологического происхождения. В данной работе исследуется возможность применения этого метода для определения констант седиментации синтетических полимеров.

Экспериментальная часть

Концентрационная зависимость коэффициента седиментации выражается уравнением

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_1 c + k_2 c^2 + \dots) \quad (1)$$

или

$$S = S_0 (1 - k_1 c - k_2 c^2 - \dots) \quad (2)$$

Экспериментальная зависимость $S(c)$ для синтетических полимеров описывается, как правило, линейным приближением уравнения (1)

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_1 c), \quad k_1 = \gamma[n], \quad (1a)$$

где k_1 , k_2 и γ – постоянные величины. Соответственно, S_0 определяется путем экстраполяции коэффициентов седиментации $S(c)$, полученных в нескольких опытах при различных c , к нулевой концентрации на графике зависимости $1/S$ от c .

Применение метода концентрационной границы [1] позволяет определить S_0 по данным одного опыта. В кювете с искусственно создаваемой границей на раствор концентрации c_1 наслаждается раствор того же полимера концентрации c_2 . На рис. 1 для случая $(1 - \bar{\rho}_0) > 0$ и положительного k_1 в уравнениях (1) или (2) представлено распределение концентрации и градиента концентрации по радиальному направлению внутри кюветы для двух моментов времени в начале и в конце опыта.

Две из трех наблюдаемых на диаграмме седиментационных границ движутся с коэффициентами седиментации S_1 и S_2 , которые связаны с концентрациями c_1 и c_2 зависимостями (1) или (2). Для коэффициента седиментации искусственной концентрационной границы S_d было получено и экспериментально проверено на рас-

творах биологических полимеров [1, 2] соотношение

$$S_d = \frac{S_1 c_1 - S_2 c_2}{c_1 - c_2} \quad (3)$$

При заданных c_1 и c_2 скорость движения концентрационной границы характеризуется параметрами концентрационной зависимости коэффициента седиментации

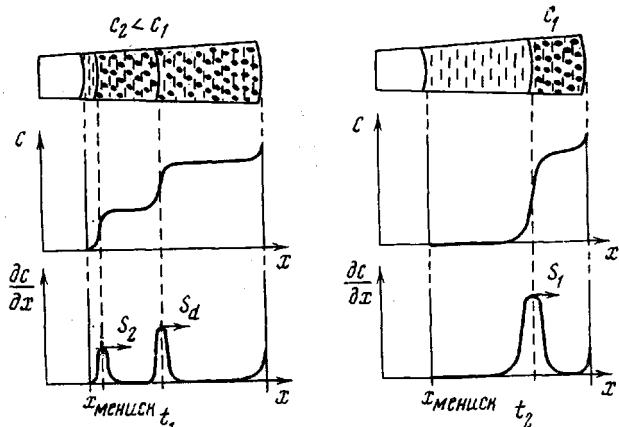


Рис. 1. Схема опыта в кювете с искусственной границей для двух моментов времени t_1 и $t_2 > t_1$

полимера в данном растворителе. Таким образом, по данным одного опыта можно определить S_0 и охарактеризовать зависимость $S(c)$.

Работа выполнена на аналитической ультрацентрифуге марки G-120 (МОМ, Будапешт), оснащенной поляризационным интерферометром [3] и оптической систе-

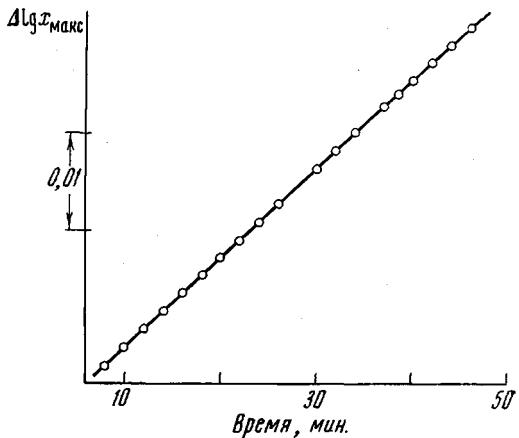


Рис. 2. Зависимость $\lg x_{\max}$ от времени в большом диапазоне изменения x для фракции II ПМА; $c=0,12$ г/дл, $n=35294$ об/мин

Рис. 3. Зависимости $1/S_i$ от c для фракций II ПМА (а) и III П-Н-ИБМи (б), полученных обычным образом (1) и описываемым методом: S_2 (2), S_1 (3) и S_d (4)

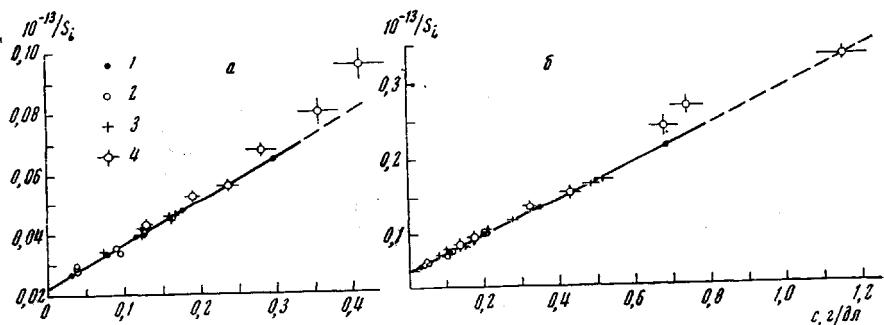


Рис. 3

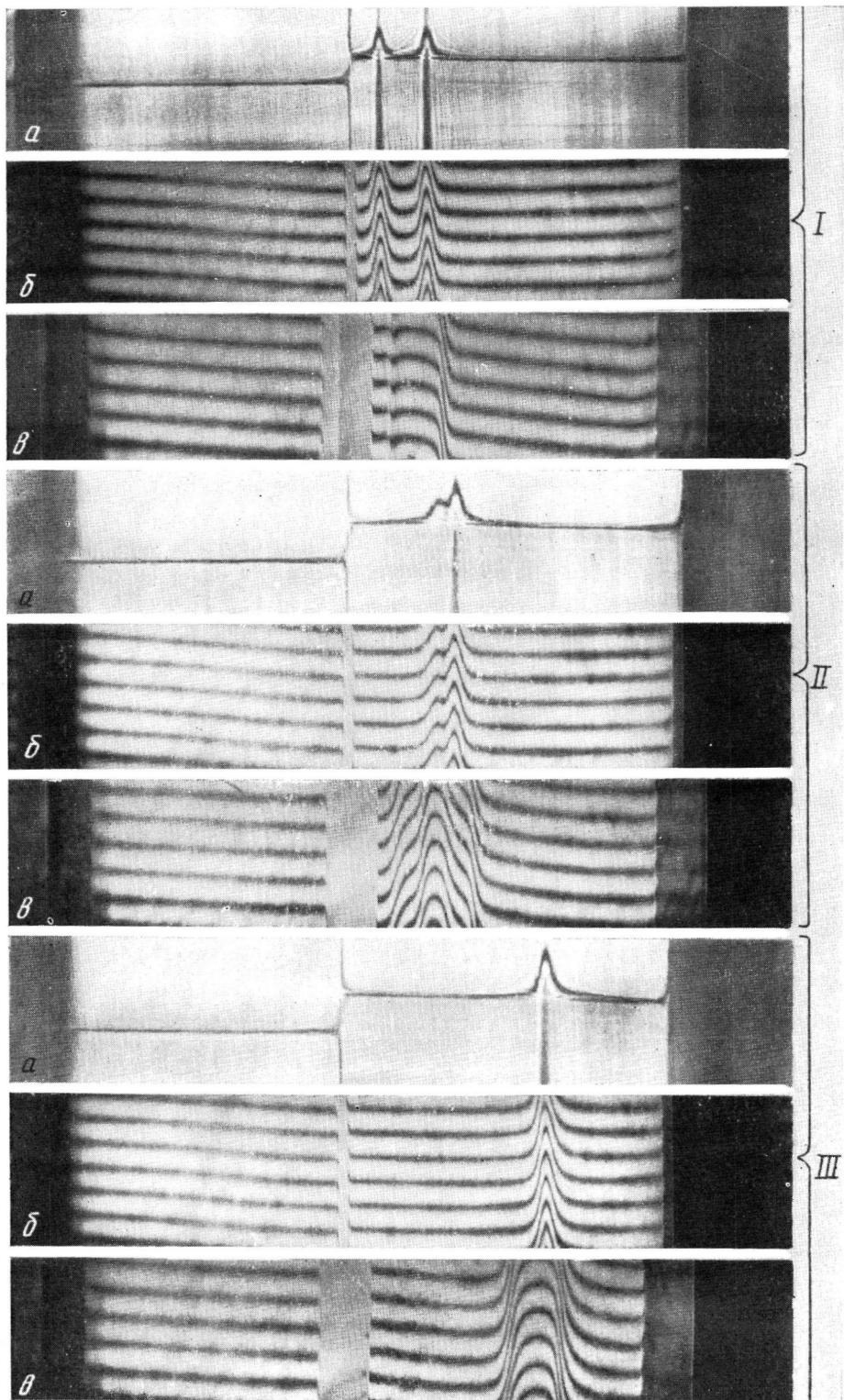


Рис. 4. Экспериментальные седиментационные диаграммы, полученные для фракции III П-Н-ИБМИ при применении оптики Филпота — Свенссона (*a*) и поляризационного интерферометра (*δ*, *β*) при $a_{ш}=0,20$ (*δ*) и $1,03$ мм (*β*) для $t=12$ (I), 25 (II) и 54 мин. (III); $c_1=0,20$ и $c_2=0,11$ $\text{г}/\text{д.л}$.

мой Филпота – Свенссона. Опыты проводили при 21° при скоростях вращения ротора $(30\text{--}40) \cdot 10^3$ об/мин. В качестве объектов были исследованы фракция II полиметилакрилата (ПМА) [4] в метилэтилкетоне ($M_{SD}=2,4 \cdot 10^6$, $[\eta]=4,2 \cdot 10^2$, $D=1,25 \cdot 10^{-7}$, $dn/dc=0,09$, $M_z/M_w=1,3$) и фракция III поли- N -изобутилмалеинимида (П-Н-ИБМИ) [5] в бутилацетате ($M_{SD}=2,2 \cdot 10^6$, $[\eta]=2,85 \cdot 10^2$ см 3 /г, $D=0,6 \cdot 10^{-7}$, $dn/dc=0,10$, $M_z/M_w \approx 1,2$). Была проверена линейность зависимости $\lg x$ от времени t (x – положение максимума седиментационной кривой) во всем диапазоне параметра x , использованном в дальнейшем (рис. 2). Такая линейность свидетельствует о компенсации явлений секториального разбавления и гидростатического сжатия, и следовательно, учитывать эти явления при расчете S в нашем случае не было необходимости. Также отсутствовала зависимость коэффициентов седиментации от скорости вращения ротора.

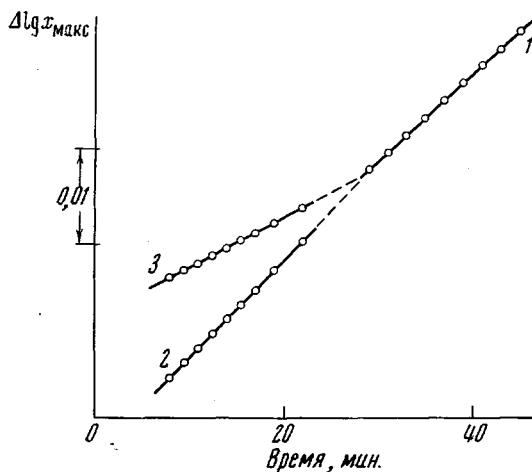


Рис. 5. Зависимость $\lg x$ от времени для опыта по методу искусственной концентрационной границы; фракция II ПМА в метилэтилкетоне

1 – S_1 , 2 – S_2 , 3 – S_d ; $c_1 = 0,125$ и $c_2 = 0,091$ г/дл

(наслаждающейся) капиллярного типа с затемненным вторым сектором [6]. Толщина вкладыша 1,2 см. Типичные седиментационные диаграммы, полученные в одном из таких опытов, представлены на рис. 4 (см. вклейку к стр. 2201).

Для каждого эксперимента в соответствии со схемой на рис. 1 из зависимостей $\lg x$ от t определяли S_1 , S_2 и S_d (таблица, рис. 5).

Экспериментальные данные для фракции II ПМА в метилэтилкетоне и фракции III П-Н-ИБМИ в бутилацетате

c_1 , г/дл	c_2 , г/дл	$S_1 \cdot 10^{13}$	$S_2 \cdot 10^{13}$	$S_d \cdot 10^{13}$		$S_0 \cdot 10^{13}$ (уравнение 4а)	$S_0 \cdot 10^{13}$ (уравнение 7)
--------------	--------------	---------------------	---------------------	---------------------	--	---------------------------------------	--------------------------------------

П М А							
0,074	0,039	30	35	24	0,131	44 ± 2	44
0,124	0,039	24	34	19	0,193	43 ± 3	42
0,161	0,040	22	36	18	0,241	45 ± 3	45
0,125	0,091	26	29	15	0,287	50 ± 2	48
0,168	0,096	22	30	13	0,364	52 ± 5	54
0,162	0,128	23	25	11	0,420	53 ± 4	51

$$S_0 = (45 \pm 2) \cdot 10^{-13}$$

П - Н - И Б М И

П - Н - И Б М И							
0,080	0,039	14	17	12	0,135	$20 \pm 0,8$	21
0,100	0,050	13	16	10,5	0,174	$20 \pm 0,7$	19
0,148	0,100	12	14	7,4	0,32	23 ± 1	23
0,205	0,114	9,8	13	6,4	0,43	20 ± 1	21
0,515	0,046	5,8	15,5	4,2	0,68	22 ± 1	19
0,274	0,200	8,5	9,8	3,8	0,74	$22 \pm 1,5$	21,4
0,482	0,202	6,0	10	3,0	1,16	$19,6 \pm 0,6$	19,5

$$S_0 = (20 \pm 1) \cdot 10^{-13}$$

Обсуждение результатов

Из уравнения (3) для концентрационной зависимости $S(c)$ вида (1) можно получить

$$\begin{aligned} S_d &= \frac{S_1 S_2}{S_0} \left[1 - c_1 c_2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=0}^n k_{n+2} c_1^i c_2^{n-i} \right] = \\ &= \frac{S_1 S_2}{S_0} \{1 - c_1 c_2 [k_2 + k_3 (c_1 + c_2) + \dots]\} \end{aligned} \quad (4)$$

Для приближения (1а) уравнение (4) упрощается

$$S_d = \frac{S_0}{(1+k_1 c_1)(1+k_1 c_2)} = \frac{S_1 S_2}{S_0} \quad (4a)$$

Из этого соотношения, зная S_2 , S_d и S_1 , можно непосредственно определить S_0 . S_d соответствует той же зависимости (1а), если присвоить ему концентрацию

$$c_d = c_1 + c_2 + k_1 c_1 c_2 \quad (5)$$

Параметр k_1 может быть определен по формуле

$$k_1 = \frac{1}{S_d} \frac{S_2 - S_d}{c_1} = \frac{1}{S_d} \frac{S_1 - S_d}{c_2} = \frac{1}{S_d} \frac{S_2 - S_1}{c_1 - c_2} \quad (6)$$

В том случае, если S_1 не определен (в силу экспериментальных условий, например)

$$S_0 = S_2 \left[1 + \frac{c_2}{c_1} \left(\frac{S_2}{S_d} - 1 \right) \right] \quad (7)$$

Для зависимости $S(c)$ вида (2) в линейном приближении из уравнения (3) можно получить соотношение, аналогичное уравнению (4)

$$S_d = S_0 [1 - k_1 (c_1 + c_2)] = S_1 + S_2 - S_0 \quad (8)$$

$$c_d = c_1 + c_2 \quad (8a)$$

Из рис. 3 видно, что в области небольших концентраций ($c_d < 0,3-0,5 \text{ г/дл}$) все точки удовлетворительно ложатся на построенную обычным образом зависимость $S(c)$. При больших концентрациях точки, соответствующие S_d , заметно отклоняются от этой зависимости. Следовательно, в области малых c выполняется уравнение (3) и вытекающие из него уравнения (4)–(7). В соответствии с этим величины S_0 , рассчитанные из уравнений (4а) или (7) (таблица), в области небольших концентраций совпадают с непосредственно определенными константами S_0 . В таблице приведены также значения c_d , рассчитанные по уравнению (5).

Наиболее эффективным описанный метод определения S_0 и изучения $S(c)$ в одном опыте является, очевидно, при изучении растворов синтетических полимеров с небольшой полидисперсностью, большими коэффициентами седиментации и при значительной концентрационной зависимости $S(c)$.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hersch, H. Schachman, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5228, 1955.
2. H. Schachman, Ultracentrifugation in Biochemistry, N. Y., 1959.
3. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, 17, 119, 1964.
4. Л. Н. Андреева, А. А. Горбунов, С. А. Диденко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., Б15, 209, 1973.
5. В. Н. Цветков, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, И. Н. Штениникова, Т. В. Шереметева, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., А10, 903, 1968.
6. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А13, 2251, 1971.