

КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

М. П. Платонов

Коэффициент седиментации

$$S \equiv \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x} = \frac{M(1 - \bar{\nu}\rho)}{N_A f}$$

(обозначения обычные [1]) принимает положительное или отрицательное значение в зависимости от выполнения неравенств: $\bar{\nu}\rho \leq 1$ или $\bar{\nu}\rho > 1$. Ввиду зависимости вязкости растворителя η , его плотности ρ и удельного парциального объема $\bar{\nu}$ макромолекулы от давления p

$$\eta_p = \eta(1 + \alpha p); \quad \rho_p = \rho(1 + \beta p); \quad \bar{\nu}_p = \bar{\nu}(1 - \gamma p) \quad (1)$$

при положительной седиментации имеет место эффект гидростатического сжатия [2–5], что существенно усложняет интерпретацию экспериментальных данных. Ниже показано, что при отрицательной седиментации (плотность растворителя больше плотности полимера) имеет место компенсационный эффект гидростатического сжатия.

Пусть при отрицательной седиментации при атмосферном давлении

$$-S \equiv \bar{S} = A \frac{\bar{\nu}\rho - 1}{\eta}, \quad (2)$$

а при давлении

$$\bar{S}_p = A \frac{\bar{\nu}_p \rho_p - 1}{\eta_p} \quad (3)$$

Подставив (1) в (3) с учетом (2), можно записать

$$\begin{aligned} \bar{S}_p &= \bar{S} \frac{1 + \delta p}{1 + \alpha p}, \\ \text{где } \delta &= \frac{(\beta - \gamma - \gamma \beta p) \bar{\nu}\rho}{\bar{\nu}\rho - 1}. \end{aligned} \quad (4)$$

В выражении (4) вторые слагаемые в числителе и знаменателе значительно меньше единицы, а значения δ и α – малые величины одного порядка. При повышении p увеличение знаменателя компенсируется увеличением числителя настолько, что при существующих погрешностях определения коэффициента седиментации его изменение не может быть обнаружено. Из выражения (4) следует, что при $\alpha = \delta$ рассматриваемая компенсация может быть полной.

Если пренебречь зависимостью удельного парциального объема макромолекулы от давления ($\gamma = 0$), то

$$\bar{S}_p = \bar{S} \frac{1 + \frac{\beta \bar{\nu}\rho}{\bar{\nu}\rho - 1} \cdot p}{1 + \alpha p}, \quad (5)$$

$$S_p = S \frac{(1 - \bar{\nu}\rho) - \bar{\nu}\rho \beta p}{(1 - \bar{\nu}\rho)(1 + \alpha p)} \quad (6)$$

И в этом случае для отрицательной седиментации (5) имеет место компенсационный эффект, в то время как для положительной седиментации (6) рост давления приводит к уменьшению S_p .

Ниже представлены экспериментальные значения отрицательного коэффициента седиментации полиэтилена высокой плотности в α -бромнафталине при различных скоростях вращения ротора:

$n, \text{об/мин}$	39 980	35 270	30 600
$\bar{S}_p, \text{ед. свидберга}$	2,5	2,4	2,6
(при $M_w = 27\ 000$ и $c = 0,15\%$)			

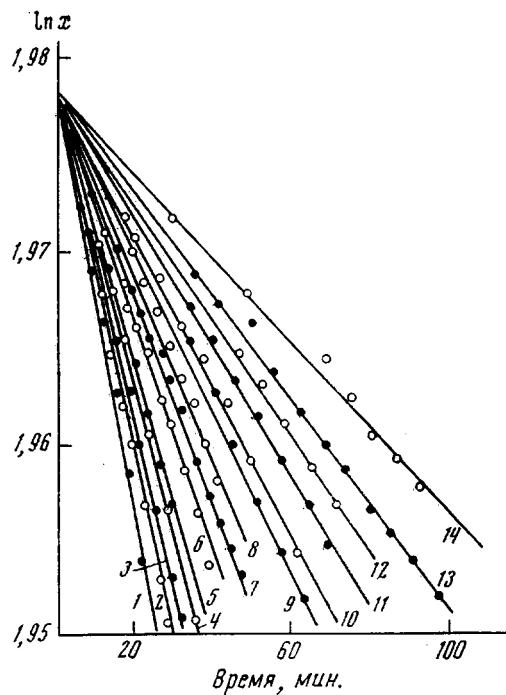
$n, \text{об/мин}$	39 960	33 310	27 250
$\bar{S}_p, \text{ед. свидберга}$	5,8	5,6	5,7
(при $M_w = 1\ 000\ 000$ и $c = 0,2\%$)			

Значения \bar{S}_p в пределах погрешности определения совпадают, т. е. влияние давления не проявляется. Это заключение подтверждается прямолинейностью зависимости $\ln x - t$ (где x — расстояние границы от оси вращения, t — время вращения ротора с угловой скоростью 40 000 об/мин) для растворов фракций полиэтилена низкой плотности в α -бромнафталине (рисунок).

Физический смысл компенсационного эффекта при отрицательной седиментации состоит в том, что замедление движения макромолекул в менее плотных слоях растворителя компенсируется их ускорением вследствие меньшего коэффициента трения в среде с меньшей вязкостью.

Таким образом, в формулу для расчета молекулярного веса можно подставить значения ρ и η , которые определены при атмосферном давлении. Интерпретация экспериментальных данных скоростной седиментации значительно проще в случае использования растворителя, плотность которого выше плотности полимера. Например, при исследовании полиэтилена целесообразнее применять α -бромнафталин или α -хлорнафталин, чем декан или нонан.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»



Зависимость $\ln x - t$ для фракций (цифры у прямых) полиэтилена низкой плотности в α -бромнафталине при 110° и концентрации 0,2 вес. %

Поступила в редакцию
9 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. S. Oth, V. Desreux, Bull. Soc. chim. Belges, 63, 133, 1954.
3. H. Fujita, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3598, 1956.
4. H. Elias, Makromolek. Chem., 29, 30, 1959.
5. R. Baldwin, K. van Holde, Fortsch. Hochpol. Forsch., 1, 451, 1960.