Том (А) XVII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1975 № 8

УДК 541(64+18):532.1

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ОБРАТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ В УЛЬТРАЦЕНТРИФУГЕ

В. С. Сказка, Г. В. Тарасова

Обнаружено и исследовано различие в концентрационной зависимости седиментации и «флотации» в растворах ПС. Исследовано поведение растворов фракций ПС различного молекулярного веса (до $16 \cdot 10^6$), различающихся по значению термодинамического взаимодействия полимер – растворитель. Показано, что обнаруженное различие существенно в растворителях плохого термодинамического качества для ПС и исчезает в хороших растворителях. Разница в концентрационных зависимостях седиментации и флотации связана с уменьшением размеров молекул ПС под воздействием большого гидростатического давления у дна кюветы.

Систематические исследования седиментации растворенных макромолекул показали, что концентрационная зависимость константы седиментации S подчиняется уравнению [1]

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

где S_0 – константа седиментации при концентрации раствора $c=0$; k_s и $\gamma=k_s/[\eta]$ – константы, $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

Несложные теоретические расчеты показывают, что для гибких макромолекул, имеющих в растворе конформацию непротекаемого гауссова клубка, $\gamma\approx1{,}7$ и не зависит от молекулярного веса [2]. Это значение γ было экспериментально подтверждено при изучении седиментации большого числа полимерных молекул в сравнительно широком диапазоне молекулярных весов (до $M\sim3\cdot10^6$). Однако эксперименты последних лет показали, что величина γ для гибкоцепных молекул падает с ростом M [3, 4], а с увеличением жесткости макромолекулы, уменьшаясь по абсолютной величине, становится возрастающей функцией молекулярного веса [5]. Последнее обстоятельство связано с изменением гидродинамического взаимодействия в макромолекулярных клубах.

Обратная седиментация («флотация») макромолекул в растворе практически не являлась объектом специального исследования. С целью детального изучения поведения макромолекул в этом случае нами проведены систематические исследования флотации* фракций ПС в различных растворителях. Для сравнения с этими же фракциями ПС были проведены и эксперименты по седиментации.

Молекулярные веса фракций ПС определяли по светорассеянию растворов в толуоле на круговом фотоэлектрическом нефелометре при длине волны $\lambda=436$ *нм* методом двойной экстраполяции Зимма [1]. Характеристические вязкости растворов фракций ПС определяли с помощью вискозиметра Оствальда и для высокомолекулярных фракций – на ротационном вискозиметре типа Зимма [6] с экстраполяцией

* Под флотацией в настоящей работе понимается движение макромолекулы в направлении, противоположном направлению центробежного поля, т. е. ее всплывание в кювете ультрацентрифуги.

данных на нулевые градиенты скорости сдвига. Седиментацию и флотацию фракций ПС изучали на венгерской ультрацентрифуге МОМ-Г-100, оснащенной поляризационно-интерферометрической оптикой [1], при скорости вращения ротора 50 000 *об/мин* и комнатной температуре (для растворов ПС в циклогексане (ЦГ) при 35°). Использовавшиеся растворители и некоторые их физические характеристики приведены в табл. 1. Растворители расположены в ряд по мере ухудшения их качества. За меру качества растворителя выбрана величина исключенного объема теории Штокмайера – Фиксмана B [7]

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0{,}51 B \Phi_\theta M^{0,5}, \qquad (2)$$

где K_θ – константа, характеризующая невозмущенные размеры макромолекулы, Φ_θ – константа Флори в θ-условиях. Значения B приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические характеристики растворителей

Процесс	Растворитель	ρ_0, *г/см*³	$B \cdot 10^{27}$	$p_д$, *атм*
Флотация	Хлороформ	1,48	1,6	430
	ДХЭ	1,25	1,1	360
	ЭХГ	1,18	0,4	340
	θ-смесь	1,16	0	340
Седиментация	Толуол	0,89	1,5	–
	ДМФ	0,95	0,3	–
	ЦГ, 35°	0,76	0	–

В качестве θ-растворителя для флотации использовали смесь эпихлоргидрина (ЭХГ) (ρ_0=1,18 *г/см*³) и диметилмалеата (ДММ) (ρ_0=1,15 *г/см*³) в весовом соотношении 1,3:1,0 при 21°. Малая разница в плотностях компонентов смеси практически исключала образование за время эксперимента градиента плотности в седиментационной кювете и влияние избирательной адсорбции на получаемые результаты.

При проведении экспериментов в тяжелых растворителях следует принимать во внимание возможное влияние на величину S гидростатического давления p, которое у дна кюветы $p_д$ может быть значительным (табл. 1):

$$p_д \approx \frac{\rho_0 \omega^2}{2}(x_д^2 - x_0^2), \qquad (3)$$

где ρ_0 – плотность растворителя, ω – угловая скорость вращения ротора, $x_д$ и x_0 – координаты дна кюветы и мениска соответственно.

Гидростатическое давление изменяет константу седиментации полимера согласно уравнению [1]

$$S_p = S_{p=1}[1 - kp], \qquad (4)$$

где константа k зависит от давления, вязкости и плотности растворителя, а также парциального удельного объема растворенного вещества $\bar{v}$. Если считать, что зависимость $\bar{v}$ от p мала и ее можно не учитывать, то можно показать, что при флотации полимера изменение величины S с p невелико, поскольку одновременное увеличение плотности (возрастание S) и вязкости растворителя (убывание S) с давлением приводит к существенной компенсации этих двух эффектов, влияющих на флотацию. Поэтому учет гидростатического давления нами не производился.

В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены соответственно зависимости логарифма положения движущейся границы раствор – растворитель $\Delta \lg x$ при флотации фракции 3 ПС в хлороформе от времени центрифугирования Δt (от момента первого снимка) и концентрационная зависимость величины $1/S$ для всех изученных фракций ПС в θ-смеси. Аналогичные прямые были получены для всех других фракций и растворителей.

Ниже приведены $\bar{M}_w$ изученных фракций ПС.

Фракция, №	1	2	3	4
$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	0,5	5,0	13,3	16,0

Рассмотрим данные, относящиеся к седиментации и флотации в θ-условиях (табл. 2). На рис. 3 приведена зависимость величины k_s от $M^{0,5}$ для ЦГ и θ-смеси. Согласно существующим теориям [8, 9], эта зависимость

должна изображаться прямой линией, проходящей через начало координат. Из рис. 3 видно, что при седиментации в ЦГ эксперимент подтверждает теоретические предсказания. При этом абсолютные значения k_s согласуются с данными [8, 10]. Зависимость величины k_s от $M^{0,5}$ при флотации в θ-условиях оказалась более сильной, чем в случае седиментации, особенно при больших молекулярных весах. Нам представляется, что различная зависимость k_s от $M^{0,5}$ при седиментации и флотации может объясняться уменьшением размеров макромолекулы, обусловленным большим $p_д$. Уменьшение размеров макромолекул с давлением уже отмечалось в литературе по

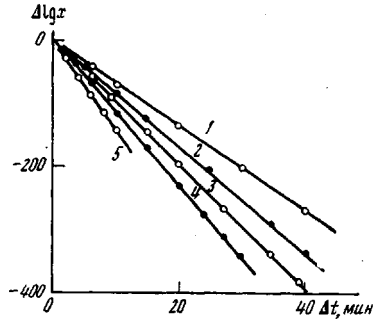

Рис. 1

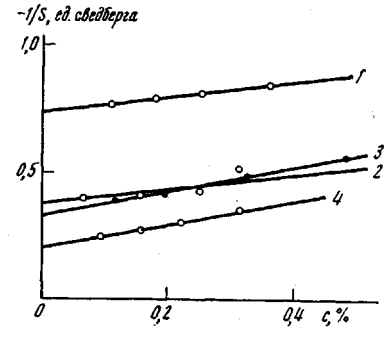

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\Delta \lg x$ от Δt для фракции 3 ПС в хлороформе при концентрациях 0,2 (*1*); 0,14 (*2*); 0,1 (*3*); 0,07 (*4*) и 0,04% (*5*)

Рис. 2. Зависимость $1/S$ от концентрации c фракций ПС в θ-смеси. Цифры у прямых – номера фракций в табл. 2

измерениям светорассеяния в растворах [11]. Если предположить, по данным работы [11], что с увеличением давления размеры макромолекулы линейно уменьшаются, то

$$(\bar{h}^2)_p^{0,5} = (\bar{h}^2)_{p=1}^{0,5}[1-k(M,\alpha)p], \tag{5}$$

где $k(M, \alpha)$ — некоторая возрастающая функция молекулярного веса, не зависящая от p. Из дальнейшего изложения будет видно, что $k(M, \alpha) \to 0$ при увеличении коэффициента набухания макромолекулы α. Соответственно для расстояний между i-м и j-м элементами трения в макромолекуле должно быть справедливо соотношение

$$(r_{ij})_p = (r_{ij})_{p=1}[1-k(M,\alpha)p] \tag{6}$$

В теории Имаи [9] при вычислении k_s в θ-условиях производится усреднение величины $1/r_{ij}$ по всем возможным конформациям гауссова клубка с учетом зависимости функции распределения для r_{ij} от концентрации раствора c. Если учесть также зависимость $1/r_{ij}$ от p с помощью формулы (6), то мы в первом приближении получим

$$k_s \sim \frac{M^{0,5}}{1-k(M,\alpha)p} \tag{7}$$

Таким образом, при седиментации (p мало) $k_s \approx M^{0,5}$, при флотации k_s должно возрастать быстрее, чем $M^{0,5}$, что и получено экспериментально. Еще более заметна разница между седиментацией и флотацией, если рассмотреть зависимость γ от молекулярного веса (рис. 4). Цифрами *1* и *2* обозначены экспериментальные графики для седиментации и флотации в θ-условиях соответственно. При флотации γ является возрастающей функцией молекулярного веса. Это, согласно изложенному, может быть следствием уменьшения размеров макромолекулы, обусловленного большим гид-

ростатическим давлением у дна кюветы. В то же время, при седиментации, где k_s и $[\eta]$ пропорциональны $M^{0,5}$, γ не зависит от молекулярного веса.

На этом же рис. 4 (кривые *3* и *4*) обозначены зависимости γ от $M^{0,5}$ для седиментации в толуоле, который является хорошим растворителем (табл. 1), и в ДМФ — значительно худшим по качеству растворителем для ПС. Уменьшение γ с ростом M, наблюдаемое в настоящей работе, уже неоднократно получало экспериментальное подтверждение [2—4] и может быть объяснено влиянием термодинамических взаимодействий в изученных системах [3, 12, 13]. С увеличением молекулярного веса γ приближается к

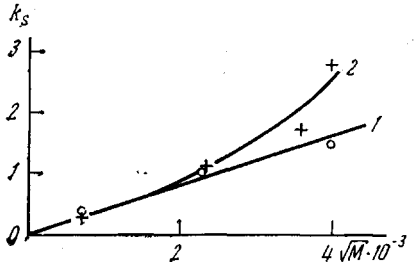

Рис. 3

Рис. 3. Зависимость k_s от $\sqrt{M}$ для фракций ПС в θ-условиях: *1* — седиментация в ЦГ; *2* — флотация в θ-смеси

Рис. 4. Зависимость γ от $\sqrt{M}$ для исследованных систем ПС — растворитель (пояснения см. текст)

Рис. 5. Зависимость k_s от $\sqrt{M}(\alpha_\eta - 1/\alpha_\eta)$ для растворов ПС в толуоле (*1*, *1'*), ЭХГ (*2*), ДХЭ (*3*) и хлороформе (*4*). *1'* — данные работы [3]

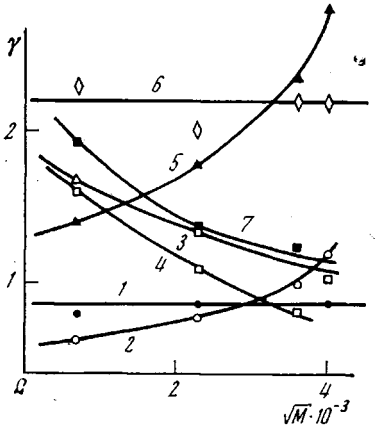

Рис. 4

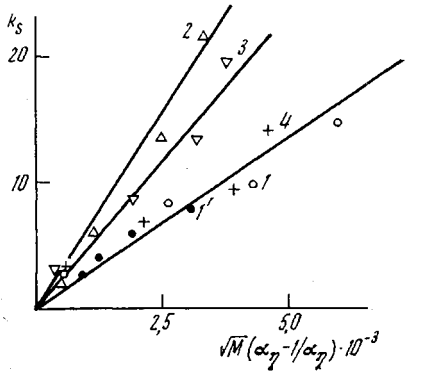

Рис. 5

значениям в θ-точке. При этом, чем хуже растворитель (ДМФ в сравнении с толуолом), тем быстрее происходит уменьшение γ.

Цифрами *5*—*7* на рис. 4 обозначены зависимости γ от $M^{0,5}$ при флотации фракций ПС в последовательно улучшающихся растворителях — ЭХГ, дихлорэтане (ДХЭ) и хлороформе. Видно, что γ растет с ростом M в плохом растворителе (ЭХГ), практически постоянна в ДХЭ и уменьшается в хлороформе. Таким образом, можно полагать, что уменьшение размеров макромолекулы при флотации за счет гидростатического давления, определяемое формулой (3), заметно компенсируется влиянием объемных эффектов. Это означает, что функция $k(M, \alpha)$ должна убывать с ростом объемных эффектов, что уже отмечалось выше. При больших объемных эффектах (хлороформ) влияние гидростатического давления на размеры макромолекулы становится исчезающе малым, и зависимость γ от M при флотации и седиментации совпадает.

На рис. 5, согласно теории Имаи [13], представлена зависимость величины k_s от $M^{0,5}(\alpha_\eta - 1/\alpha_\eta)$, где $\alpha_\eta = ([\eta]/[\eta]_\theta)^{1/2}$ — вязкостный коэффициент набухания макромолекулы, $[\eta]_\theta$ — характеристическая вязкость в идеальном растворителе. Цифрами *1*, *2* и *3* на рис. 5 обозначены точки, относящиеся к тяжелым ($\rho_0 > \rho_п$) последовательно улучшающимся растворите-

Таблица 2

Экспериментальные данные по флотации и седиментации для изученных фракций ПС

Растворитель	[η], *дл/г*				$S_0 \cdot 10^{13}$				k_s				γ			
	фракция, №				фракция, №				фракция, №				фракция, №			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
θ-смесь *	0,52	1,26	1,66	2,30	−1,35	−2,63	−3,03	−5,26	0,36	0,97	1,68	2,78	0,62	0,78	1,01	1,21
ЭХГ *	1,03	2,60	5,00	7,70	−1,97	−3,85	−7,15	−11,10	1,45	4,60	11,80	21,70	1,41	1,77	2,36	2,82
ДХЭ *	1,28	4,40	6,00	9,00	−4,26	−8,35	−13,30	−16,70	2,92	8,80	13,30	19,60	2,30	2,00	2,20	2,20
Хлороформ *	1,74	5,10	7,60	12,00	−12,30	−20,80	−27,10	−33,3	3,30	6,90	9,50	14,20	1,92	1,36	1,25	1,18
ЦГ (35°) **	0,50	1,20	1,50	1,70	11,50	24,40	–	50,00	0,40	1,04	–	1,50	0,80	0,87	–	0,88
ДМФ **	0,64	1,55	2,30	–	3,60	6,70	7,70	–	1,03	1,67	1,90	–	1,61	1,08	0,83	–
Толуол **	1,63	6,25	8,00	14,40	7,30	15,20	18,50	25,00	2,70	8,40	10,00	14,90	1,66	1,34	1,25	1,03

* Флотация. ** Седиментация.

лям (флотация в ЭХГ, ДХЭ и хлороформе). Цифрой *4* обозначены точки, соответствующие седиментации в толуоле. Из рисунка видно, что зависимость k_s от $M^{0,5}(\alpha_\eta - 1/\alpha_\eta)$ при флотации приближается к таковой при седиментации с увеличением объемных эффектов в исследуемой системе. Для толуола и хлороформа (максимальные и почти равные объемные эффекты (табл. 1)) эти зависимости практически совпадают.

Таким образом, зависимость γ от M оказывается различной при седиментации и флотации. Эта разница нивелируется при улучшении качества растворителя и может быть связана с уменьшением размеров молекул ПС при флотации под воздействием большого гидростатического давления $p_д$. Если это так, то можно ожидать сближения зависимости $\gamma(M)$ в случае седиментации и флотации в плохих растворителях при уменьшении p. Выяснение этого обстоятельства является объектом специального исследования.

Следует отметить, что с увеличением p, как правило, термодинамическое качество растворителя ухудшается. Поэтому в явлениях вязкости и флотации молекула ПС оказывается в несколько разных термодинамических условиях, что, естественно, может отражаться на величине $\gamma(M)$. Однако известно, что при седиментации с ухудшением качества растворителя абсолютное значение k_s и, следовательно, γ падает [8], в противоположность тому, что получено нами при флотации. Поэтому мы полагаем, что основную роль в обнаруженном эффекте играет уменьшение размеров молекул ПС с ростом p. Ухудшение термодинамических параметров системы при флотации, если и влияет на зависимость $\gamma(M)$, то, по-видимому, во-первых, незначительно и, во-вторых, в сторону уменьшения γ.

Молекула ПС в растворе имеет конформацию непротекаемого гауссова клубка и характеризуется величиной сегмента Куна $A=20$ Å, эффективным диаметром $d=5$ Å и их отношением $\varkappa=A/d\approx4$ [1, 5]. Описанные выше эксперименты показывают роль гидродинамических и термодинамических факторов в поступательном движении макромолекулярных клубков с большим гидродинамическим взаимодействием. Величина $\gamma(M)$ отражает изменение гидродинамического взаимодействия в макромолекулярных клубках лишь при $\varkappa\gg4$ и в условиях, когда объемные эффекты пренебрежимо малы [5]. Поэтому нам представляется совершенно неправильным применение выводов работы [5] к оценке протекаемости полиимидов [14] по виду функции $\gamma(M)$ без определения конформационных характеристик изученных макромолекул, в частности, величины $\varkappa$. Кроме того, большие объемные эффекты в системе, исследованной в работе [14], по-видимому, полностью подавляют влияние протекаемости молекул полиимидов на $\gamma(M)$. Сам же факт обнаружения величины $\gamma\approx5$—6, особенно при $M\sim10^5$ и ниже, чрезвычайно интересен, но требует весьма пристального внимания и тщательного изучения. Отметим, что наибольшее из известных нам до сих пор полученное значение $\gamma\approx2{,}8$ (для привитых сополимеров стиролметилметакрилат) [15].

Физический институт
Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
8 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель,* Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. *M. Wales, K. E. van Holde,* J. Polymer Sci., *14*, 81, 1954.
3. *В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщиков,* Вестник ЛГУ, *16*, 69, 1973.
4. *H. Lütje, G. Meyerhoff,* Makromolek. Chem., *68*, 180, 1963.
5. *В. С. Сказка, В. М. Ямщиков,* Высокомолек. соед., *A15*, 213, 1973.
6. *B. Zimm, D. Crothers,* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, *48*, 905, 1962.
7. *W. H. Stockmayer, M. Fixman,* J. Polymer Sci., *C1*, 137, 1964.
8. *C. W. Pyin, M. Fixman,* J. Chem. Phys., *41*, 937, 1964.
9. *S. Jmai,* J. Chem. Phys., *52*, 4212, 1970.
10. *T. Kotaka, N. Donkai,* J. Polymer Sci., *6*, *A-2*, 1457, 1968.
11. *M. Lechner, G. V. Schulz,* Europ. Polymer J., *6*, 945, 1970.
12. *V. Petrus, J. Danihel, M. Bohdanecky,* Europ. Polymer J., *7*, 143, 1971.
13. *S. Jmai,* J. Chem. Phys. *50*, 2116, 1969.
14. *Е. Д. Молодцова, Г. И. Тимофеева,* Высокомолек. соед., *A16*, 1163, 1974.
15. *А. Н. Черкасов, Т. Н. Осипова, С. И. Кленин,* Высокомолек. соед., *A10*, 1347, 1968.