

УДК 541.64 : 532.72

ДИФФУЗИОННЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ  
ПРИ СЕДИМЕНТАЦИИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ*И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Н. П. Никитина*

Выполнена экстраполяция распределений  $q^*(S, t)$  ( $S$  – коэффициент седиментации,  $t$  – время) на бесконечное время и последующая экстраполяция на нулевую концентрацию кривых  $q(S)$  для различных систем. Показано, что перекрестные гидродинамические взаимодействия (эффекты типа Джонстона – Огстона) приводят к уширению распределений  $q^*(S, t)$  и увеличению концентрационной зависимости коэффициентов седиментации для низкомолекулярных и уменьшению – для высокомолекулярных компонентов полидисперсных полимеров по сравнению с аналогичными зависимостями для фракций.

При совместном рассмотрении седиментации и диффузии возникает необходимость учета так называемых перекрестных (cross-term) коэффициентов диффузии  $D_{ij}$  ( $i \neq j$ ), отражающих взаимодействие диффузионных потоков различных компонентов [1, 2]. Полученные в итоге уравнения можно решить численными методами лишь для простейшей тройной системы (2 полимерных компонента и растворитель). Для коэффициентов седиментации  $S$  подобных перекрестных членов нет, что отнюдь не означает, что седиментационные потоки разных компонентов не взаимодействуют. Так, седиментация бинарной смеси сопровождается повышением концентрации и уменьшением  $S$  медленного компонента и уменьшением концентрации и повышением  $S$  быстрого компонента, если их коэффициенты седиментации существенно различны (эффект Джонстона – Огстона [1–4]). При уменьшении концентрации величина эффекта падает.

Пока не найдено способа учесть подобные гидродинамические взаимодействия при седиментации многокомпонентных систем, и обработка седиментограмм и последующая графоаналитическая процедура определения кривых распределения по коэффициентам седиментации (ММР) основаны на допущении, что влияние давления, диффузии и концентрационной зависимости коэффициентов седиментации  $S = S(c)$  взаимно независимы, аддитивны и могут быть учтены последовательно. Если зависимость  $S$  от  $c$  аппроксимировать выражением

$$S = S_0 / (1 + k_s c_0) \approx S_0 (1 - k_s c_0), \quad (1)$$

то расчет кажущихся (не исправленных на диффузионное уширение) распределений  $q^*(S, t)$  выполняется по следующим формулам [1, 2, 4, 5]:

$$S = \frac{\ln y}{2\omega^2 t} [1 - R(y-1)], \quad y = \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \quad (2)$$

$$R = -\frac{m}{2} + \frac{1-m}{2} \frac{k_s c_0}{1+k_s c_0}; \quad m = \frac{1}{2} \mu \omega^2 \rho_0 r_0^{-2} \quad (2a)$$

$$q^*(S, t) = \frac{\omega^2 t r^3}{c_0 r_0^2} \left( \frac{dc}{dr} \right) \frac{1}{[1+m(y-1)]^2} \quad (3)$$

где  $c$  — концентрация полимера в ячейке на расстоянии  $r$  от центра вращения,  $c_0$  — исходная концентрация полимера;  $r_0$  — координата мениска,  $\omega$  — угловая скорость вращения ротора ультрацентрифуги,  $t$  — время,  $\mu$  — параметр, характеризующий зависимость коэффициентов седиментации от давления;  $\rho_0$  — плотность растворителя; смещения, пропорциональные значениям  $(dc/dr)$ , определяются по седиментограммам, полученным при помощи оптики Филлпата — Свенсона. Уравнение (2а) позволяет учесть влияние гидростатического сжатия на коэффициенты седиментации.

Цель настоящей работы — изучение диффузионных и концентрационных эффектов при седиментации полидисперсных полимеров. Исследованы следующие системы: ПС — циклогексан (ЦГ), 34° (θ-система) [6]; ПВА — бутилэтилкетон (БЭК), 29° (θ-система); поли-(*m*-фенилен)изофталамид (ПФИА) — ДМФ — 0,25% LiCl, 25° [7]; ПАН — ДМФ : ТГФ (1 : 1 по объему), 25°, ПВХ — ТГФ, 25°.

Опыты по скоростной седиментации проводили на ультрацентрифуге с оптикой Филлпата — Свенсона при  $(35-50) \cdot 10^3$  об./мин. Образцы центрифугировали при 4–7 концентрациях, для каждой концентрации отбирали 4–5 снимков; увеличенные в 10 раз снимки координировали на компараторе ИЗА-2 с дополнительным устройством, позволяющим фиксировать вертикальные смещения. Расчет распределений  $q^*(S, t)$  по уравнениям (2, 2а, 3) (25–35 точек) выполняли при помощи ЭВМ.

Растворители марки х.ч. обезвоживали при помощи  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaH}_2$  и перегоняли в вакууме.

Краткая характеристика исследованных систем приведена в табл. 1.

**Диффузионное расширение границы при седиментации полидисперсных полимеров.** Учет диффузионного расширения границы обычно проводится [4] для каждой концентрации экстраполяцией кажущихся распределений  $q'(S, t)$  или  $Q^*(S, t)$  ( $Q^*(S, t)$  — интегральная кривая) к бесконечному времени ( $1/t=0$ ). Однако нужно не только устранить диффузионное уширение кривых, но и количественно определить роль диффузии, выявить зависимость диффузионного фактора от молекулярной массы, полидисперсности и характера кривых ММР полимеров. Последнее важно и само по себе и при разработке одноточечных (односнимочных) приближений [7].

Теория Фудзиты [15] дает возможность выявить роль диффузии при седиментации полидисперсных полимеров [7]. В этой теории рассмотрена седиментация в прямоугольной ячейке не слишком полидисперсного полимера в идеальном седиментационном растворителе. «Не слишком полидисперсный полимер» не содержит заметных количеств низкомолекулярных фракций, т. е.  $q(S)|_{r=r_0}=q'(S)|_{r=r_0}=0$  и у него нет высокомолекулярных фракций — «хвоста» распределения, быстро достигающего дна ячейки.

В понятие «идеального седиментационного растворителя» [1] термодинамическая идеальность включается как необходимое условие. Другое важное условие — отсутствие всех гидродинамических взаимодействий или отсутствие концентрационных зависимостей  $S(c)$  и  $D(c)$  ( $D$  — коэффициент диффузии) и перекрестных взаимодействий. Кроме того, использовано следующее приближенное соотношение:  $x \approx r_0 \omega^2 t S$ , где  $x = r - r_0$ .

Как следствие седиментационной идеальности параметр

$$K = SD = S_0 D_0 = \text{const} \quad (4)$$

В дальнейшем интерпретация экспериментальных данных будет связана в основном с этим параметром. Используя выводы теории [4], его можно представить в следующем виде:

$$K = S_0 D_0 = \frac{RT(1-\bar{\nu}\rho_0)}{N_A^2 P^2 \eta_0^2} \left( \frac{M}{\bar{h}_0^2} \right), \quad (5)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура,  $N_A$  — число Авогадро,  $P$  — константа в уравнении, связывающем коэффициент трения

Таблица 1

## Характеристика исследованных систем

Образец, №	Полимер	Способ получения	Растворитель для седиментации при $T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/мл}$	$\mu \cdot 10^9 *$	$K_s \cdot 10^{16}$	$\gamma **$	Литература	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\sigma_w \cdot 10^{-5} ***$
1	ПС	Лабораторный [8], высоко-молекулярная часть	ЦГ, 34	0,7670	1,6	1,5	0,50	[9]	10,8	1,70	8,35
2	»	Промышленный	»						2,2	2,27	2,28
3	ПВА	Лабораторный [10]	БЭК, 29	0,8183	1,5	6,0	0,44 ****	[11]	13,6	2,01	10,50
4	»	»	»						5,2	1,78	3,42
5	ПФИА	Поликонденсация в растворе [12]	ДМФА - 0,25%, LiCl, 25	0,9474	4,0	2,8	0,39	[13]	3,3	1,48	1,90
6	»	То же							2,0	1,85	1,33
7	»	»							1,3	2,29	0,91
8	ПАН	Промышленный	ДМФА:ТГФ (1:1), 25	0,9165	1,7	2,0	0,43	-	2,1	2,15	2,58
9	ПВХ	»	ТГФ, 25	0,8880	0	9,8	0,35	[14]	0,9	2,06	0,65

\* Параметр  $\mu$  характеризует зависимость коэффициентов седиментации от давления.\*\* Константы уравнения  $S_0 = K_s M^\gamma$ .\*\*\*  $\sigma_w$  — абсолютная полидисперсность (стандартное отклонение) кривых ММР.

\*\*\*\* Формула справедлива для концентрации 0,4 г/дл.

с размером макромолекулы ( $P=5,1$ ),  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $\bar{h}_0^2$  — размеры клубка в идеальном растворителе.

Несмотря на указанные ограничения, теория Фудзиты впервые при условии (4) рассматривает совместно и седиментацию и диффузию полидисперсного полимера. Анализ выражений из работы [7] для дисперсии смещений  $\xi^2$  по теориям Фудзиты и Гостинга [16] указывает на их идентичность, однако за первой теорией преимущество в общности рассмотрения. Соотношения Гостинга выведены при условии  $D=\text{const}$  для всех компонентов, т. е., строго говоря, для малодисперсных полимеров (фракций). Из теории Фудзиты следует, что эти соотношения применимы и к седиментации полидисперсного полимера, если использовать средневесовой коэффициент диффузии  $D_w$ . Если концентрационные эффекты не влияют заметным образом на седиментацию, то можно говорить о количественном соответствии теории и эксперимента [7].

Учет диффузионного уширения кривых  $q(S)$  полидисперсных полимеров сопряжен со специфическими трудностями. В качестве примера на рис. 1 изображены кривые  $q^*(S, t)$  образца ПС-1 (везде нумерация образцов дана в соответствии с таблицей 1) при  $c=0,3016$ , рассчитанные по формулам работы [17], аналогичным соотношениям (2, 2a, 3). Распределения настолько несимметричны, что нет возможности выполнить экстраполяцию к бесконечному времени. Несколько видоизменяв уравнения (2, 2a, 3), можно добиться симметрии кривых  $q^*(S, t)$  образцов ПС в ЦГ [6]. Для остальных систем подошли формулы (2, 2a, 3).

Методы определения  $K$  описаны в работах [7, 18]; на рис. 2 представлены концентрационные зависимости параметра  $K$  для изученных систем. Экстраполяционные и рассчитанные по уравнению (5) значения  $K$  приведены в табл. 2; при этом использовано соотношение  $(\bar{h}_0^2/M)=b \cdot A/M_0$ .

Таблица 2  
Характеристики исследованных систем, связанные с определением параметра  $K$

Образец, № (табл. 1)	$\eta_0 \cdot 10^3$ , п.уазк	$M_0 *$	$b \cdot 10^{16} **$ , с.м	$A \cdot 10^{16} ***$ , с.м	$S_0, \text{эд.}$ $\text{с.в.б. берга}$	$P_0^{****}$ $\text{эд. с.в.б. берга}$	$K_0 \cdot 10^9$	$K_{\text{теор.}} \cdot 10^9$	$\bar{D}_0 \cdot 10^6$ по $K_0$	$\bar{D}_0 \cdot 10^6$ по $K_{\text{теор}}$
1	0,751	105	2,3	20,0 [4]	15,70	3,75	80	1,42	5,10	0,071
2	0,751				5,65	1,63	20		3,50	0,198
3	0,710	86	2,3	17,4 [4]	11,7	2,83	16,7	3,64	1,43	0,311
4	0,710				8,20	1,74	6,40		0,78	0,444
5	0,310	242	12,3	34,0 [13]	4,26	0,87	0,97	0,82	0,228	0,193
6	0,810				3,43	0,95	0,73		0,213	0,239
7	0,810				2,91	0,89	0,55		0,189	0,282
8	0,633	53	2,3	21,0 [19]	3,64	0,90	1,14	1,72	0,313	0,472
9	0,471	62,5	2,3	17,9 [14]	5,09	0,98	0,55	0,70	0,108	0,137

\*  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена; \*\*  $b$  — длина мономерного звена; \*\*\*  $A$  — длина статистического сегмента; \*\*\*\*  $P_0$  — дисперсия распределения  $q(S_0)$ .

Как видно из табл. 2, для первых двух  $\theta$ -систем экспериментальные значения  $K_0$  значительно превышают теоретические значения  $K_{\text{теор.}}$ , вычисленные по формуле (5).

Для полимеров в хороших растворителях эти величины близки; при их сравнении необходимо иметь в виду, что  $K_0^{\text{теор}}$  является фактически предельным значением, так как при отсутствии идеальности в соотношении (5) должны фигурировать размеры  $\bar{h}^2$  клубков в хорошем растворителе.

Используя экспериментальные зависимости  $D(c)$  [20] и  $S(c)$  ПС в ЦГ, можно непосредственно по уравнению (4) рассчитать  $K_{\text{расч}}(c)$  (рис. 2, а). Получается (для ПС-1  $K_0^{\text{расч}} = 1,8 \cdot 10^{-19}$ , ПС-2 —  $2,0 \cdot 10^{-19}$ ) вновь очень большая разница между экспериментальными и рассчитанными величинами  $K_0$ .

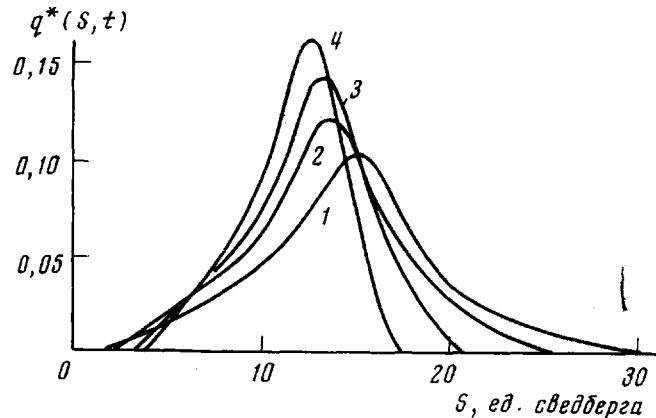


Рис. 1. Нормированные кривые  $q^*(S, t)$  образца ПС-1, рассчитанные по формулам работы [9]; время, сек: 1 – 887, 2 – 1487, 3 – 2387, 4 – 3287

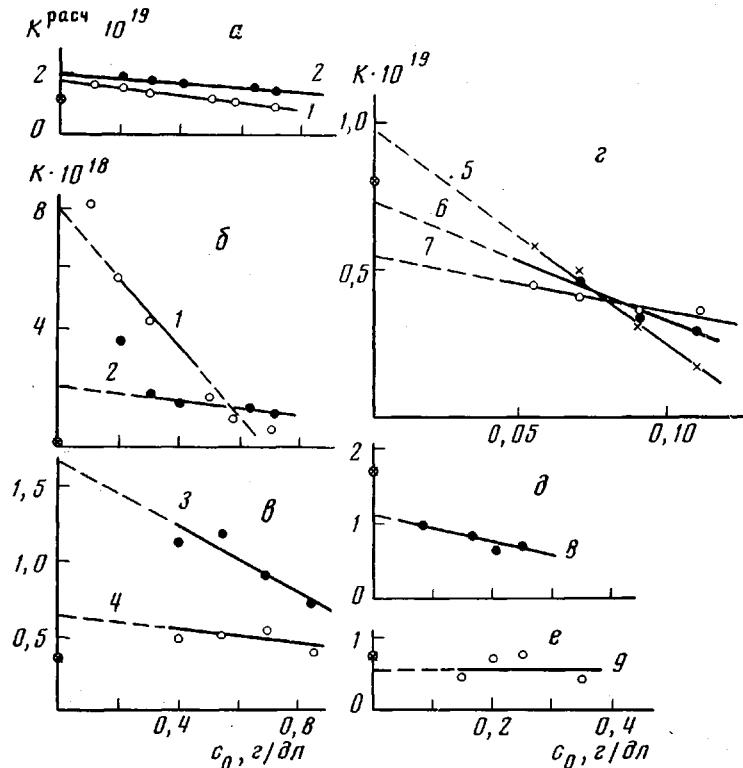


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра  $K$ , для систем ПС-ЦГ, 34° (а, б); ПВА – БЭК, 29° (в); ПФИА – ДМФ – 0,25% LiCl, 25° (г); ПАН – ДМФ : ТГФ (1 : 1), 25° (д) и ПВХ – ТГФ, 25° (е). Точки на осях ординат соответствуют значениям  $K_0$ , рассчитанным по уравнению (5) цифры – номерам образцов в табл. 1 и 2

Кроме того, исходя из работы [9], были определены  $K$  следующих образцов ПС:  $\bar{M}_v=3,16 \cdot 10^5$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,02$ ,  $c=0,3180$ ,  $K=2,0 \cdot 10^{-19}$ ;  $\bar{M}_v=3,52 \cdot 10^5$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,53$ ,  $c=0,3253$ ,  $K=2,3 \cdot 10^{-19}$ . Для ПС-2  $c=0,3050$  и  $K=17 \cdot 10^{-19}$ , а для ПС-1  $c=0,3016$ ,  $K=41 \cdot 10^{-19}$ . Здесь в явном виде просматривается зависимость  $K$  от полидисперсности и средней молекулярной массы. Сопоставление значений  $\bar{D}_0$ , вычисленных по  $K_0$  и  $K_0^{teor}$  (табл. 2), убеждает в том, что избыточное (не за счет полидисперсности)

расширение границы растворов образцов ПС в ЦГ и ПВА в БЭК обусловлено в основном не диффузией, а иными причинами.

Величины  $\bar{D}_0$  по  $K_0$  и  $K_0^{\text{теор}}$  для ПФИА в ДМФ – 0,25% LiCl отличаются не слишком заметно, однако их зависимости от средней молекулярной массы (или от  $S_0$  по табл. 2) обратны: уменьшение в первом случае и увеличение – во втором, что исключает и для этой системы чисто диффузионную природу избыточного расширения границы.

По-видимому, важную роль играет гидродинамическое взаимодействие компонентов смеси (эффект Джонстона – Огстона). Перекрестные взаимодействия потоков отдельных компонентов полидисперсного поли-

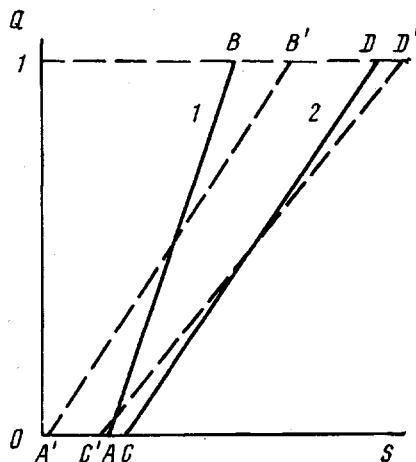


Рис. 3. Схематическое изображение влияния эффектов типа Джонстона – Огстона на интегральные распределения  $Q(S)$ ; сплошные линии соответствуют распределениям, не возмущенным этими эффектами, штриховые – распределения, испытавшие воздействие данных эффектов; 1, 2 – распределения при концентрациях  $c_1$  и  $c_2$  ( $c_1 > c_2$ )

мера должны приводить к замедлению седиментации низкомолекулярных фракций и ускорению высокомолекулярных (рис. 3), что и вызывает расширение кривых  $q^*(S, t)$ , подобное диффузионному уширению. Видимо, экстраполяция к  $1/t=0$  приводит к частичному или полному учету этого расширения и увеличению значений  $K_0$  и  $\bar{D}_0$  (табл. 2).

**Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации полидисперсных полимеров.** Обработка концентрационной экстраполяции интегральных распределений  $Q(S)$  на  $c=0$  осуществлялась в соответствии с уравнением (1). На рис. 4 полученные по этим соотношениям функции  $k_s = k_s(S_0)$  сравниваются с теми же функциями для фракций.

Видно, что полидисперсные полимеры в хороших растворителях (рис. 4,  $a-d$ ) характеризуются значительным ослаблением концентрационной зависимости коэффициентов седиментации для высокомолекулярных компонентов и усилением – для низкомолекулярных. В системе ПС–ЦГ наблюдается (рис. 4,  $a$ ) относительно неплохое соответствие между функциями  $k_s(S_0)$  полидисперсных образцов и фракций.

По поводу  $\theta$ -системы ПВА – БЭК (рис. 4,  $b$ ) необходимо заметить следующее. Для этой системы в работе [11] не обнаружено зависимости  $S(c)$ , однако проверка показала, что при введении поправки на давление  $\mu$  эта зависимость появляется. Перекрестные взаимодействия в полидисперсном полимере взаимно компенсируются около центра тяжести  $\bar{S}$  распределения  $q(S)$  (рис. 3), поэтому зависимости  $\bar{S}=\bar{S}(c)$  (или аналогичные функции, найденные по максимумам) не должны быть искажены эффектами Джонстона – Огстона. С другой стороны, и теория [21] и эксперимент [9, 22] дают линейную зависимость  $k_s$  от  $S_0$  для гибкоцепных полимеров в  $\theta$ -растворителе, хотя для жесткоцепных макромолекул эта зависимость, видимо, сложнее [23, 24]. Учитывая высказанные соображения, функция  $k_s(S_0)$  для фракций системы ПВА – БЭК оценена по зависимостям  $\bar{S}=\bar{S}(c)$  двух нефракционированных образцов (пунктирная линия на рис. 4,  $b$ ). Таким образом, в этой системе, как и для полимеров в хороших

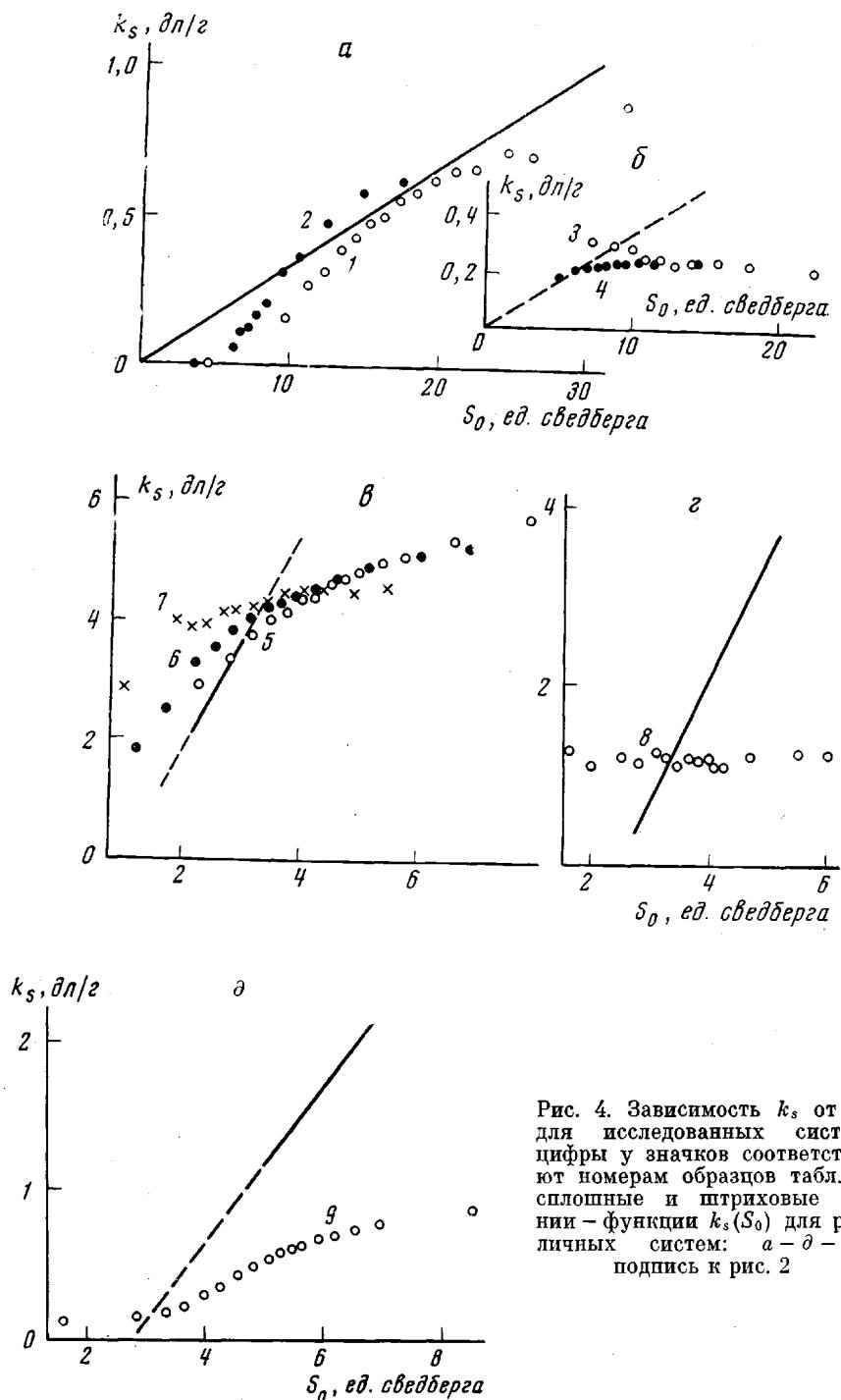


Рис. 4. Зависимость  $k_s$  от  $S_0$  для исследованных систем; цифры у значков соответствуют номерам образцов табл. 1; сплошные и штриховые линии — функции  $k_s(S_0)$  для различных систем: а — д — см. подпись к рис. 2

растворителях, наблюдаются значительные отклонения в зависимости  $k_s(S_0)$  для полидисперсных полимеров от аналогичных функций для однородных полимеров (фракций).

Если допустить, что диффузионная экстраполяция не устраниет полностью расширения распределений  $q(S)$  за счет перекрестных взаимодействий, то возникает вопрос, каким образом эти взаимодействия скажутся на концентрационных зависимостях коэффициентов седиментации?

Вновь обратимся к рис. 3. Гипотетическое распределение с одинаковым относительным содержанием всех компонентов испытывает обычное автосжатие (прямые  $AB$  и  $CD$ ) и дополнительно расширение за счет перекрестных взаимодействий (прямые  $A'B'$  и  $C'D'$ ). Концентрационная зависимость  $S$  определяется разностью значений  $S$ , соответствующих точкам этих прямых при некотором  $Q=\text{const}$ . Для крайних точек распределений  $A'C' > AC$  и  $B'D' < BD$ , что и означает соответственно возрастание для низкомолекулярных и уменьшение для высокомолекулярных компонентов функции  $k_s(S_0)$  полидисперсных полимеров по сравнению с той же функцией для фракций.

При рассмотрении данных в системе ПС—ЦГ нужно учитывать разницу в десятки раз между  $K_0$  и  $K_0^{\text{теор}}$  и  $K_0^{\text{расч}}$  (табл. 2). Можно предполагать, что в этой системе эффекты Джонстона — Огстона учтены полностью уже при экстраполяции  $q^*(S, t)$  к  $1/t=0$ , и поэтому функции  $k_s(S_0)$  фракций и полидисперсных полимеров близки. Примечательно, что распределения  $q^*(S, t)$ , вычисленные по обычным формулам [4], приводят к несколько меньшим значениям  $K_0$ , однако при этом заметнее отклонение вниз значений  $k_s$  высокомолекулярных фракций и возрастание низкомолекулярных.

Из изложенного видно, что седиментация умеренно полидисперсных полимеров как в хороших, так и в  $\theta$ -растворителях сопровождается перекрестными взаимодействиями потоков (эффекты типа Джонстона — Огстона), приводящими к уширению кривых  $q^*(S, t)$  и отклонениям в ходе зависимостей  $k_s(S_0)$  полидисперсных полимеров по сравнению с функциями  $k_s(S_0)$  для фракций.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию  
14 IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fujita, Foundations of Ultracentrifugal Analysis, Toyonaka, 1973.
2. H. Fujita, Mathematical Theory of Sedimentation Analysis, N. Y., 1962.
3. A. Soda, T. Fujimoto, M. Nagasawa, J. Phys. Chem., 71, 4274, 1967.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
5. M. Dishon, M. Stroot, G. H. Wiss, D. Yphantis, J. Polymer Sci., 9, A-2, 939, 1971.
6. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, ОНИИТЭХим, Деп. № 594-70 от 23.VII.1975.
7. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А14, 2252, 1972; А17, 439, 1975.
8. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960, стр. 354.
9. T. Kotaka, N. Donkai, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1457, 1968.
10. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Л. И. Веселова, П. И. Долгопольская, Высокомолек. соед., 6, 412, 1964.
11. А. Ф. Смирнов, О. С. Сорокин, Е. С. Роскин, Э. С. Шульгина, С. С. Мнацаканов, Труды проблемной лаборатории ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1971, вып. 13, стр. 56.
12. И. К. Некрасов, Б. И. Жиздюк, Р. Н. Лукьянова, Высокомолек. соед., Б17, 137, 1975.
13. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А13, 1707, 1971.
14. А. Такахаси, М. Обара, И. Канева, Коге-кагаку дэасси, 66, 960, 1963; РЖХим, 1964, 8C15.
15. H. Fujita, Biopolymers, 7, 59, 1969.
16. L. J. Gosting, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1548, 1952.
17. M. Wales, S. J. Rehfeld, J. Polymer Sci., 62, 179, 1962.
18. И. К. Некрасов, С. А. Овсянникова, ОНИИТЭХим, Деп. № 594-75 от 23.VII.1975.
19. И. К. Некрасов, Р. В. Кузовleva, Высокомолек. соед., А13, 2607, 1971.
20. T. A. King, A. Knox, W. I. Lee, J. D. G. McAdam, Polymer, 14, 151, 1973.
21. S. Imai, J. Chem. Phys., 50, 1141, 1969; 52, 4212, 1970.
22. V. Petrus, I. Danhel, M. Bohdanecky, Europ. Polymer J., 7, 143, 1971.
23. В. С. Сказка, В. М. Ямщикова, Высокомолек. соед., А15, 213, 1973.
24. Е. Д. Молодцова, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соед., А16, 1163, 1974.