Том (А) XIX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1977 № 11

УДК 541.64 : 532(77+72)

НОВАЯ КЮВЕТА И МЕТОДИКА ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЦЫ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ДИФФУЗИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

Лавренко П. Н., Окатова О. В.

Описана методика формирования концентрационной границы в диффузионной кювете новой конструкции, впервые предоставившей возможность изучения свободной диффузии полимерных молекул в любых растворителях, в том числе и агрессивных. Формирование границы в данной кювете осуществляется с помощью изменения давления воздуха в одной из полостей вкладыша кюветы. Конструкция кюветы предусматривает возможность регулирования скорости подслаивания жидкости, а также искусственного обострения диффузионной границы. Исследования могут проводиться на стандартных диффузометрах, например на поляризационно-интерферометрическом диффузометре В. Н. Цветкова, на котором изучено несколько полимерных систем. Проведено сравнение характеристик предлагаемой кюветы с характеристиками других диффузионных кювет, описанных в литературе.

Исследование свободной диффузии макромолекул в растворах является непосредственным источником получения коэффициентов их поступательного трения и достаточно широко используется при изучении конформаций изолированных макромолекул. Коэффициенты диффузии часто определяют по скорости расплывания первоначально узкой концентрационной границы, искусственно образованной между раствором и растворителями (или между растворами различных концентраций) [1, 2]. Существует несколько способов формирования таких границ. Например, «надвиганием» одного столбика жидкости на другой [3], выдвижением пластинки, разделяющей раствор и растворитель [4, 5], с помощью капилляра, движущегося внутри ячейки по мере отсасывания раздела двух жидкостей [6]. Широкое распространение получили в настоящее время кюветы с подслаиванием (под действием собственного веса) более тяжелой жидкости под менее тяжелую [7] с отсосом границы раздела через капилляры [8–11], одну [12–18] или две [19, 20] щели в стенке кюветы. Недостатком большинства кювет является наличие или металлических частей, или соединений на шлифах, не гарантирующих полной герметичности объема ячейки, а также оптических окон, приклеиваемых к корпусу кюветы оптическим клеем. Перечисленные обстоятельства делают невозможным исследование сильноагрессивных жидкостей в диффузионных кюветах почти всех типов (за исключением цельностеклянной кюветы [21] с отсосом через капилляр).

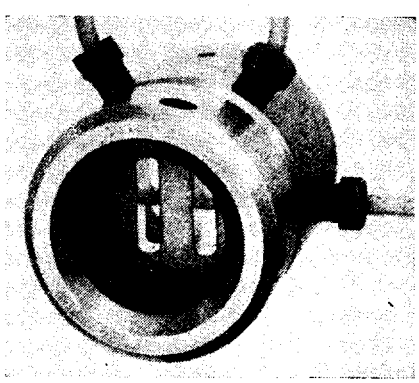

Рис. 1. Внешний вид предлагаемой диффузионной кюветы новой конструкции

В настоящей работе описывается метод формирования границы в диффузионной кювете новой конструкции, свободной от отмеченных недостатков. Так же как и в работе [4], в основу устройства предлагаемой кюветы, изображенной на рис. 1, был положен принцип устройства седиментационной кюветы с двухсекторным вкладышем. Подробно ее механическая конструкция описана в работе [22]. Вкладыш кюветы изготовлен из инертного материала, например фторопласта, и имеет две емкости в виде сквозных полостей ши-

риной 6–12, высотой 30 *мм* и длиной по ходу оптического луча 10–50 *мм* (рис. 2). В нижней части (и только в нижней в отличие от седиментационных вкладышей) полости соединены капиллярами малого сечения (0,01—0,1 *мм*^{2}), выполненными в массе вкладыша на одном из его торцов. Если в седиментационной ячейке выравнивание уровней жидкости перетеканием из одного сектора в другой осуществляется под действием центробежного поля ультрацентрифуги, то в настоящей кювете перетекание и подслаивание достигаются изменением давления воздуха в одной из полостей вкладыша.

Ввод капилляра в просматриваемую полость имеет постепенно увеличивающееся до 3 *мм*^{2} сечение, что уменьшает скорость движения жидкости в струе, поступающей в полость, и соответственно перемешивание. Длину капилляра можно менять системой перемычек. Таким образом реализуется возможность регулирования скорости подслаивания в широких пределах изменением длины соединительного капилляра и давления воздуха, что позволяет в одной кювете исследовать жидкости различной вязкости. Более того, скорость подслаивания в предлагаемой кювете можно изменять непосредственно в ходе эксперимента. Например, в экспериментах с полимерными растворами в конц. H_2SO_4 подслаивание продолжалось 0,5–2,5 час. при давлении воздуха 3–0,3 *ат*, а в тетрахлорэтане и бензоле – 0,5–1,0 час. при 1–0,5 *ат*.

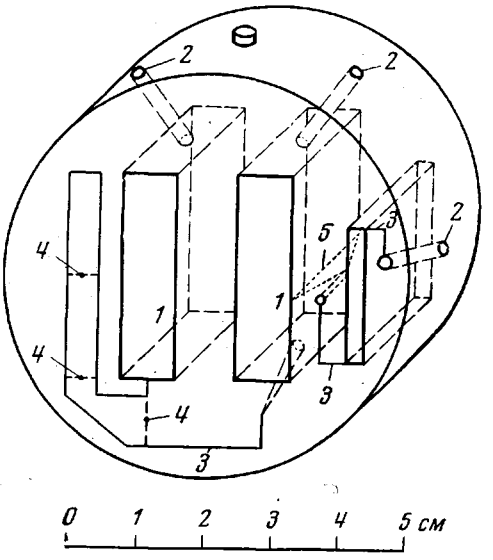

Рис. 2. Устройство вкладыша диффузионной кюветы:

1 — полости вкладыша; *2* — вводные отверстия; *3* — капиллярные соединения; *4* — перемычки; *5* — щель в стенке полости

Методика формирования диффузионной границы в настоящей кювете заключается в следующем. Через верхние отверстия в полости вводятся исследуемые жидкости: легкая – в просматриваемую (на рис. 3 – в правую), а более тяжелая – во вторую. Отверстия герметизируются штуцерами, и кювета термостатируется в баке диффузометра (положение *1*). Затем в левую (рис. 3) полость по инертному подводу подается сжатый воздух (или газ) и более тяжелая жидкость продавливается через

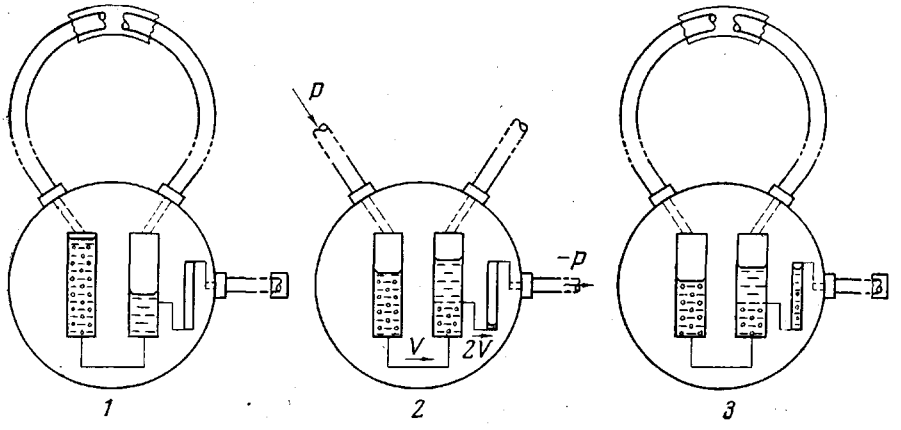

Рис. 3. Схематическое изображение последовательности операций в предлагаемой кювете (пояснения в тексте)

капилляр во вторую, подслаиваясь под менее тяжелую. Для нелетучих жидкостей подачу сжатого воздуха в левую полость можно заменить разрежением в правой. При атмосферном давлении самопроизвольному протеканию жидкости препятствуют капиллярные силы. Малый объем подаваемого воздуха не нарушает условий термостатирования. По достижении концентрационной границей бокового отверстия (или щели) граница может быть обострена отсасыванием области переменной концентрации через боковой штуцер по мере продолжающегося подслаивания (положение *2*).

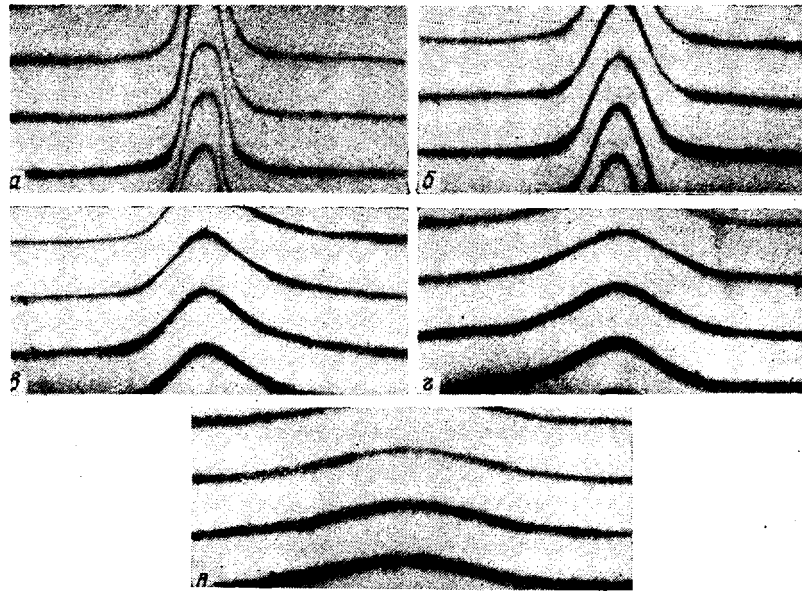

Рис. 4. Диффузионные интерферограммы для раствора вниивлона в 96%-ной H_2SO_4 при концентрации c=0,030 *г/дл* в моменты времени 0,2 (*а*), 1,5 (*б*), 9,5 (*в*), 23,5 (*г*), 79,5 час. (*д*); двоение штатов 0,11 *см*, толщина вкладыша 1,5 *см*; $D=0{,}45\cdot10^{-7}$ *см*^{2}/*сек*, инкремент показателя преломления dn/dc=0,25 *дл/г*

Такое обострение границы [8] бывает особенно полезным при изучении быстро диффундирующих полимерных молекул. После окончания подслаивания подача воздуха прекращается и верхние штуцерные подводы замыкаются между собой (положение *3*). Изучение процесса диффузии заключается в фиксировании формы образованной таким образом границы двух жидкостей (распределения показателя преломления в кювете) и ее расширения во времени и осуществляется оптическими системами, основанными на различии показателей преломления исследуемых жидкостей.

Кювета имеет малый объем, позволяющий обходиться 1 *мл* раствора, т. е. количеством, схожим с потребностью седиментационного анализа. Толщина вкладыша может изменяться в пределах 10–50 *мм*. Однако главное достоинство данной конструкции заключается в возможности исследования диффузии в столь агрессивных жидкостях, как серная кислота, крезол и т. п. На рис. 4 представлено характерное изменение формы диффузионных кривых во времени для поли-*п*-бензамида в 96%-ной H_2SO_4, полученных в предлагаемой кювете на поляризационно-интерферометрическом диффузометре В. Н. Цветкова [2], причем видно, что по четкости и стабильности контура интерференционной кривой данные интерферограммы почти не уступают полученным при использовании традиционных стеклянных кювет.

Дисперсия диффузионной границы, т. е. распределение градиента концентрации $\partial c/\partial x$ по смещениям x, как известно [2], представляется

$$\overline{\Delta^2}\equiv\overline{x^2}-(\bar{x})^2=\Delta_0^2+2Dt$$

где x — ордината рассматриваемой точки; D — коэффициент диффузии; t — время, отсчитываемое от момента окончания подслаивания и обострения границы;

$\bar{x}^i=\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^i\frac{\partial c}{\partial x}dx\Big/\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial c}{\partial x}dx.$ Основной характеристикой диффузионной кюветы является первоначальная ширина концентрационной границы или нулевая дисперсия Δ_0^2, характеризующая качество формирования границы (приводимое в ряде работ время коррекции $t_к=\Delta_0^2/2D$). Наглядной величиной может служить полуширина распределения градиента концентрации в нулевой момент времени γ_0, равная в гауссовом приближении $2{,}36\Delta_0$, которая лишь в идеальном случае [20] равна нулю; практически же всегда $\gamma_0>0$.

В предлагаемой кювете была выполнена серия экспериментов по изучению диффузии ароматических полиамидов в 96%-ной H_2SO_4 и ПС в бензоле. Несколько по-

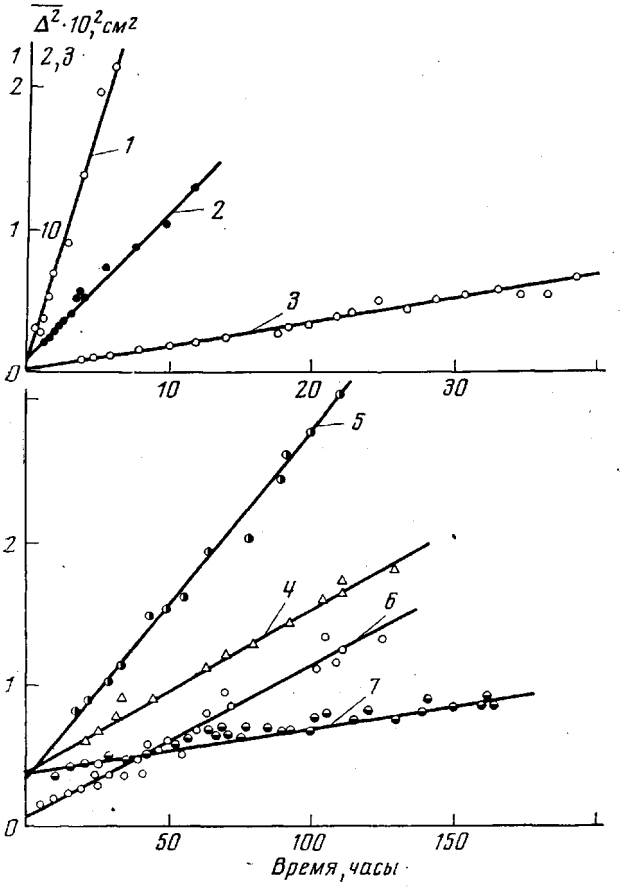

Рис. 5. Зависимости дисперсии диффузионной границы от времени для систем:

1 — ПС в бензоле; *2* — вода в 96%-ной H_2SO_4; *3, 4* — полиамидогидразид (*3*) и СВМ (*4*) в 96%-ной H_2SO_4; *5, 6* — поли-*n*-бензамид; *7* — поли-*n*-фенилентерефталамид в 96%-ной H_2SO_4 при $c=0{,}07$ (*1*); 0,64 (*2*); 0,12 (*3*); 0,28 (*4*); 0,056 (*5, 6*) и 0,091 *г/дл* (*7*); $D\cdot 10^7=5{,}5$ (*1*); 14,5 (*2*); 2,2 (*3*); 0,15 (*4, 6*); 0,35 (*5*) и 0,045 *см²/сек* (*7*)

лученных зависимостей $\Delta^2(t)$ представлено на рис. 5. Для ПС в бензоле рассчитанная из отсекаемого на оси ординат отрезка величина $\gamma_0=0{,}05$ *см* и близка к получаемым в кюветах распространенных конструкций. Так, в капиллярных кюветах сифонного типа с открытыми верхом и дном γ_0 имеет величину порядка 0,06 [11] или 0,09 *см* [18], в стеклянных кюветах с закрытым дном и капилляром, движущимся в кювете по мере отсасывания границы, $\gamma_0=0{,}04$ *см* [6]. Несколько большая, чем для ПС, величина $\gamma_0\geqslant 0{,}1$ *см* получалась в экспериментах с полимерными растворами в 96%-ной H_2SO_4, что может быть приписано особенностям данного растворителя, в частности его большой вязкости и гигроскопичности.

В кюветах сифонного типа, как отмечалось выше, более совершенная концентрационная граница формируется отсасыванием размытой границы раздела жидкостей. В результате γ_0 уменьшается до 0,03–0,02 *см* при отсасывании, например, через 1–2 капилляра [9]. При отсасывании границы через горизонтальную щель (или щели) в стенке кюветы обычно достигаемые γ_0 имеют величину, близкую к 0,04 [14, 17, 19, 20] и даже 0,01 *см* [12, 15, 18, 20]. В предлагаемой кювете отсасыванием области размытой концентрационной границы через одну сплошную горизонтальную щель шириной 0,005 *см* удается достигнуть уменьшения величины γ_0 до 0,03 *см* в бензоле и до 0,06 *см* в конц. H_2SO_4.

Таким образом можно заключить, что предлагаемая новая техника формирования диффузионной границы помимо иных преимуществ обеспечивает также начальную ширину границы, сравнимую с возможностями других методов.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
21 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *O. Lamm,* Z. phys. Chem., *A138,* 313, 1928; *L. J. Gosting,* Advances Protein Chem., *11,* 429, 1956; *H. Svensson, T. E. Thompson,* In a laboratory Manual of Analytical Methods of Protein Chemistry, ed. P. Alexander, R. J. Block, v. 3, N. Y., 1961.
2. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель,* Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, гл. 5.
3. *A. Tiselius,* Trans. Faraday Soc., *33,* 524, 1937; *H. Neurath,* Science, *93,* 431, 1941; Chem. Revs, *30,* 357, 1941; *S. Claesson,* Nature, *158,* 834, 1946.
4. *O. Lamm,* Nova Acta R. Soc. Scient. Upsal., *10,* № 6, 1, 1937.
5. *G. Meyerhoff,* Makromolek. Chem., *6,* 197, 1951.
6. *S. Claesson, H. Matsuda, L.-O. Sundelof,* Chem. Scripta, *6,* 94, 1974; *H. Matsuda, M. Okabe, Sh. Kuroiwa,* Kobunshi Ronbunshu Japan, *33,* 116, 1976.
7. *T. Svedberg,* Kolloid-Z., *36,* 53, 1925; *В. Н. Цветков,* Ж. эксперим. и теорет. физ., 21, 701, 1951; *В. Н. Цветков, С. И. Кленин,* Ж. техн. физики, *28,* 1019, 1958; *29,* 640, 1959; *П. А. Финогенов,* Ж. техн. физики, *21,* 167, 1951; *V. Bugdahl,* Jena Review, *2,* 107, 1967.
8. *D. S. Kahn, A. Polson,* J. Phys. Colloid. Chem., *51,* 816, 1947.
9. *L. G. Gosting, M. S. Morris,* J. Amer. Chem. Soc., *71,* 1998, 1949.
10. *R. Trautman, J. W. Gofman,* J. Phys. Chem., *56,* 464, 1952.
11. *L.-G. Sundelof,* Arkiv Kemi, *25,* 1, 1965.
12. *L. G. Longsworth,* J. Amer. Chem. Soc., *69,* 2510, 1947; Rev. Sci. Instrum., *21,* 524, 1950.
13. *C. A. Coulson, J. T. Cox, A. G. Ogston, S. T. Philpot,* Proc. Roy. Soc., *A192,* 382, 1948; *L. J. Gosting, D. F. Akeley,* J. Amer. Chem. Soc., *74,* 2058, 1952; *L. Saunders,* J. Chem. Soc. 1953, 519.
14. *J. R. Hall, B. F. Wishaw, R. H. Stokes,* J. Amer. Chem. Soc., *75,* 1556, 1953.
15. *O. Bryngdahl,* Acta chem. scand., *12,* 684, 1958.
16. *R. Varogui, M. Jacob, L. Freund, M. Daune,* J. chim. phys. et phys.-chim. biol., *59,* 161, 1962.
17. *W. J. Thomas, E. McK. Nicholl,* Appl. Optics, *4,* 823, 1965.
18. *B. Porsch, M. Kubin,* Collect. Czechosl. Chem. Commun., *36,* 4046, 1971.
19. *C. S. Caldwell, J. R. Hall, A. L. Babb,* Rev. Sci. Instrum., *28,* 816, 1957; *J. Tourancheau, M. Mange,* J. chim. phys. et phys.-chim. biol., *64,* 1461, 1967.
20. *P. H. Elworthy,* J. Pharm. Pharmacol., *12,* 571, 1960.
21. *S. Claesson, M. Gehatia, L.-O. Sundelof,* J. chim. phys. et phys.-chim. biol., *54,* 894, 1957.
22. *П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, К. С. Хохлов,* Ж. приборы и техника эксперимента, 1977, № 5.