

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 9

УДК 541.64:532.77

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

*Некрасов И. К., Никитина Н. П., Хабарова Е. Г.,
Кузьминская С. В.*

Результаты ультрацентрифугирования фракций поли-4,4'-дифенил-фталоинерефталамида в ДМФ и двух образцов ПАН в ДМФ - ТГФ и ДМФ - метанол обработаны при помощи теорий Фудзиты и Дишона и др., исходящих из анализа положения границы. Показано, что уравнение Фудзиты неприменимо, а соотношения Дишона с сотр. ограниченно применимы (отсутствие диффузии, узкая граница) для определения параметра давления μ и необходим анализ площадей под седиментационными кривыми для правильного определения μ .

Ультрацентрифугирование растворов полимеров при высоких скоростях вращения ротора приводит к сильному сжатию столбика раствора в ячейке, при этом гидростатическое давление изменяется от 1 у мениска до сотен атмосфер у дна [1-3]. Роль сжатия раствора не выявлена в настоящее время в полной мере. Обычно [1-3] учитывают изменения вязкости η_0 и плотности ρ_0 растворителя и парциального удельного объема v полимера с давлением P , однако наличие в ячейке градиента давления может вызывать ориентацию частиц [4]. Кроме того, с ростом давления смещаются критические температуры, что вызывает изменение размеров макромолекул [5] и может вызвать изменение коэффициентов седиментации $S = \ln(x/x_0)/\omega^2 t$; x и x_0 соответственно текущая и мениска координаты, ω — угловая скорость вращения ротора, t — время.

Влияние давления P на коэффициенты седиментации учитывается феноменологически при помощи параметра μ [1-3, 6, 7]

$$S^P = S^I / (1 + \mu P) \quad (1)$$

$$S^P = S^I (1 - \mu P) \quad (1a)$$

Видно, что формула (1a) является частным случаем более общего соотношения (1), однако до работ Дишона [6] теоретический анализ процессов седиментации осуществлялся на основе соотношения (1a) [1, 2, 7].

Для седиментации, зависящей от давления, недействителен простой квадратичный закон разбавления [1] $c = c_0/r$, $r = (x/x_0)^2$ (c и c_0 — текущая и исходная концентрации соответственно), а выполняется соотношение [2, 6, 7]

$$c = c_0 [1 + m(r-1)]/r \quad (2)$$

$$m = \frac{1}{2} \mu \rho_0 x_0^2 \omega^2 \quad (3)$$

Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации учитывается по уравнению

$$S_c = S_0 / (1 + Kc_0), \quad (4)$$

где коэффициент K характеризует гидродинамические взаимодействия макромолекул в растворе.

Одновременный учет концентрационной зависимости (4) и влияния давления по соотношению (1а) приводит к выражению [2, 7]

$$S_c^P = S_c^1 (1 + R(r - 1)); \quad R = -\frac{m}{2} + \frac{1-m}{2} \frac{Kc_0}{1+Kc_0} \quad (5)$$

Приняв за основу соотношение (1), авторы [6] получили

$$S_c^P = \frac{B}{2\omega^2 t} + \epsilon + H2\omega^2 t, \quad (6)$$

причем $S_0 = (1+\alpha)\epsilon$, $\alpha = Kc_0$

$$m = [1/(1+2\alpha)] [\alpha - (1+\alpha)(H/\epsilon^2)] \quad (6a)$$

Как было показано в работе [6], для седиментации гомополимера, когда играют роль три фактора: давление, зависимость $S_c(c)$ и диффузия, уравнение ультрацентрифугирования не имеет аналитического решения. А ведь кроме перечисленных факторов необходимо учитывать отражение макромолекул от мениска [2], зависимость коэффициента диффузии от давления [8], а при анализе экспериментальных данных нельзя упускать из виду поправку на разгон [1, 9, 10] и полидисперсность реальных образцов (фракций) полимера. Для полидисперсных полимеров ситуация значительно усложняется за счет перекрестных гидродинамических взаимодействий компонентов (эффекта Джонстона – Огстона [1–3, 11–13]).

Таким образом, соотношения (5, 6, 6а) следует рассматривать как приближенные; они достаточны для определения истинных значений S_c^1 путем экстраполяции S_c^P к $r=1$ или $t=0$ и вряд ли пригодны для нахождения значений параметра μ . Значения μ , определенные по формуле (5), например, характеризуются значительным разбросом [3, 13–15].

В работе [13] предлагается определять μ по зависимостям площадей под седиментационными кривыми A^* или A от t или ω

$$A^* = \int_{x_0}^{x_a} Z(x) dx \quad (7)$$

Здесь $Z(x) \sim dc/dx$ – распределение смещений, x_a – координата начальной точки плато $Z(x_a) = 0$; принимая во внимание (2), получим

$$A = \int_{x_0}^{x_a} \{r/[1+m(r-1)]\} Z(x) dx \quad (8)$$

Основная цель данной работы – проверка различных способов определения параметра μ .

В качестве объектов исследования были взяты фракция поли-4,4'-дифенилфталоинтерфталамида (ПФФТА) с $M_w = 8,7 \cdot 10^4$, высокомолекулярный нефракционированный образец поликарбонитрила (ПАН-В), полученный радиационным инициированием, $M_n = 12 \cdot 10^6$ [16] и фракция ПАН-Ф с $M_n = 2,1 \cdot 10^5$ [17].

Для приготовления растворов применяли реактивы марки х.ч., которые непосредственно перед их использованием дополнительно перегоняли: ДМФ – под вакуумом, а ТГФ и метанол (МeОН) – обычным образом.

Седиментационные опыты проводили на ультрацентрифуге МОМ 3170 (Венгрия), оснащенной оптикой Филлпата – Свенсона, в двухсекторных ячейках; один из секторов заполнялся растворителем. Седиментограммы с общим увеличением 10 координировали на компараторе ИЗА-2 с приспособлением для отсчета вертикальных смещений; на каждый снимок брали 20–30 (не более 35) точек. Расчет результатов координирования выполняли при помощи ЭВМ.

На рис. 1 представлена зависимость S_c^P фракции ПФФТА в ДМФ ($c = 0,077 \text{ г/дл}$) от $\omega^2 t$ при различных угловых скоростях; аналогичная за-

висимость получается, если на оси абсцисс откладывать $r-1$. Положение границы фиксировали по максимуму градиентной кривой и по второму моменту распределения смещений. В этом и других случаях зависимости были идентичны, и поэтому в дальнейшем не будет специально оговариваться способ определения положения границы. Во всех случаях рассматривалась свободная седиментация, когда градиентная кривая оторвалась от мениска.

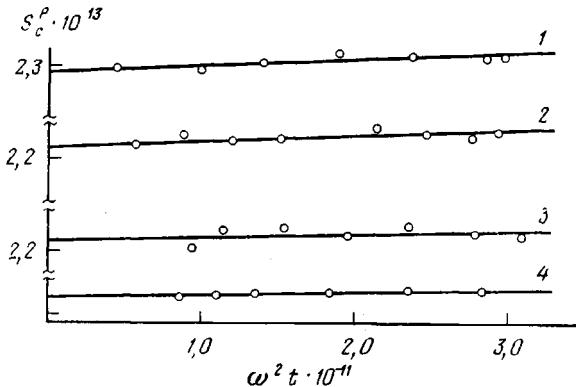


Рис. 1. Зависимость S_c^P фракции ПФФТА в ДМФ от $\omega^2 t$, $c=0,077$ г/дл. Здесь и на рис. 2 ω , об/мин:
1 – 35 000, 2 – 40 000, 3 – 45 000, 4 – 50 000

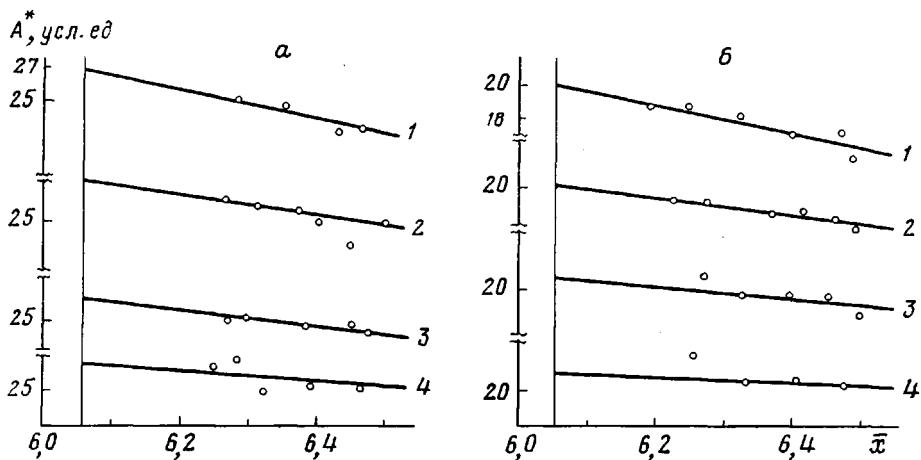


Рис. 2. Зависимость A^* от средней координаты границы \bar{x} фракции ПФФТА в ДМФ
 c , г/дл: а – 0,104, б – 0,077

В пределах погрешности эксперимента значения S_c^1 , определенные при разных ω , совпадают, однако величина μ получается отрицательной при расчетах по формулам (5), (6), (6а). Применение более сложных выражений [2], содержащих квадратичные относительно ($r-1$) и t члены, и формализма метода наименьших квадратов вновь привело к физически бессмысленным значениям $\mu < 0$. Подобные же результаты получены для $c=0,104$ г/дл фракции ПФФТА.

Таким образом, для системы ПФФТА – ДМФ осталось попытаться определить параметр μ по соотношениям (7), (8) [13]. Диффузионные опыты насыщением окончились неудачно, что еще более усложнило задачу.

На рис. 2 изображены зависимости A^* от средней координаты границы \bar{x} . Видно, что при всех ω концентрация в области плато A^* падает с

течением времени (ростом \bar{x}), причем угол наклона зависимости уменьшается при увеличении ω (рис. 3, а). Тогда нулевой наклон ($dA^*/d\bar{x} = 0$) соответствует $m=1$ [6, 13], откуда сразу находим $\mu=1,9 \cdot 10^{-9}$. А можно по графику зависимости A^* от \bar{x} экстраполяцией к x_0 найти A_0 , соответствующее c_0 , а затем, построив зависимости A^* при определенном \bar{x} от ω^2 , пересечением их с прямыми A_0 (рис. 3, б) найти ω^2 , соответствующее $m=1$. Получаем $\mu=(1,5-1,9) \cdot 10^{-9}$.

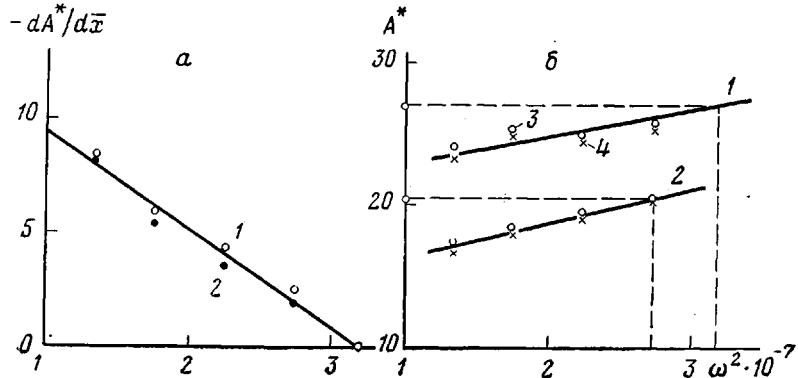


Рис. 3. Зависимость $-(dA^*/d\bar{x})$ (а) и A^* при определенном \bar{x} (б) от ω^2 фракции ПФФТА в ДМФ; $c=0,104$ (1); $0,077$ г/дл (2); $\bar{x}=6,4$ (3); $6,5$ см (4)

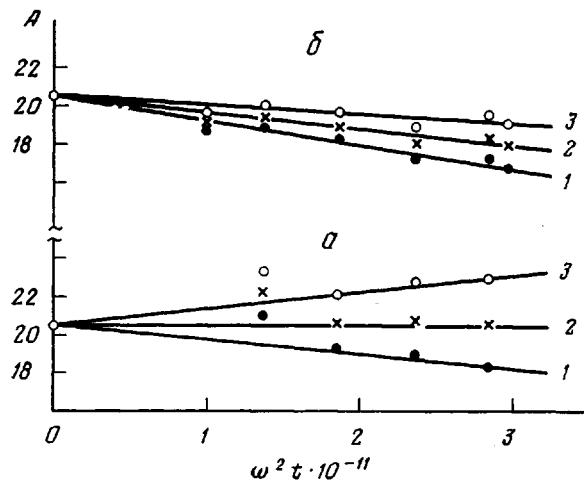


Рис. 4. Зависимость A от $\omega^2 t$ фракции ПФФТА в ДМФ, $c=0,077$ г/дл, ω , об/мин: а — 50 000, б — 35 000 при $\mu \cdot 10^9=0$ (1); $1,9$ (2); $4,0$ (3)

Значение $\mu=1,9 \cdot 10^{-9}$ обеспечивает независимость величины A , вычисляемой по уравнению (8), от времени лишь при самых высоких скоростях вращения ротора, при $\omega=35\ 000$ об/мин значения A при любых μ меньше A_0 (рис. 4). Разбавление в данном случае происходит настолько интенсивно, что даже максимальная поправка cr ($\mu=0$) не компенсирует эффекта. Физическая природа этого явления пока не ясна.

Результаты ультрацентрифугирования образцов ПАН представлены в таблице. Выбор растворителей для ПАН крайне ограничен, чистый ДМФ неудобен для скоростной седиментации, и приходится его ухудшать добавлением нерастворителей (осадителей) [18]. Вследствие предпочтительной сольватации в бинарных растворителях [19] не проводили диффузии

Седиментационные характеристики образцов ПАН

ω , об/мин	c , г/дл	$S^1 c \cdot 10^{13}$	m по уравнению (5)	$\mu \cdot 10^9$	m по уравнениям (6), (6а)	$\mu \cdot 10^9$	Наклон зависимости A^* от t^*
ПАН-В в ДМФ – ТГФ (1:1)							
50 000	0,2592	3,13			1,3	2,7	+
	0,2160	3,60			2,7	5,3	+
	0,1728	4,72	>4	>8	1,4	2,9	+
	0,1296	4,72			1,3	2,8	+
	0,0648	5,78			1,3	2,8	+
ПАН-В в ДМФ (83%) – MeOH (17 об. %)							
50 000	0,2550	2,60			0,97	2,12	–
	0,2125	2,90	<0	<0	0,92	2,02	–
	0,1700	3,34			0,84	1,86	–
	0,1270	4,03			0,85	1,83	–
ПАН-Ф в ДМФ – ТГФ (1:1)							
50 000	0,4005	2,09	0,9	2,0	0,8	1,8	+
	0,3387	2,22	0,7	1,5	1,1	2,2	+
	0,2646	2,53	0,8	1,7	0,7	1,5	+
	0,1323	3,40	1,1	2,2	0,9	1,8	+
40 000	0,4005	1,65			0,4	1,4	0
	0,3387	1,87			0,4	1,2	–
	0,2646	2,20	<0	<0	0,4	1,3	0
	0,1323	3,20			0,3	1,0	0
35 000	0,4005	1,39			<0	<0	–
	0,3387	1,50	<0	<0	<0	<0	–
	0,2646	2,00					–
	0,1323	2,94					–

* + положительный, 0 (нулевой), — отрицательный.

онные опыты по наслажданию, ограничившись анализом зависимостей A^* от t . В итоге для растворителя ДМФ – ТГФ (1:1) найдено $\mu = 3,4 \cdot 10^{-9}$, а для растворителя ДМФ (83) – MeOH (17%) установлено $\mu < 3 \cdot 10^{-9}$.

Образец ПАН-В удобен для проверки соотношений (5) и (6), (6а): он высокомолекулярен и диффузию можно не учитывать, а оба уравнения, как уже указывалось, получены без учета диффузионного фактора. Как выяснилось, эффект автосжатия в исследованном интервале концентраций оказался для ПАН-В значительно сильнее полидисперсности, так что градиентные кривые имели вид острых и узких пиков, а зависимость $c(x)$ была близка к функции Хэвисайда.

Как следует из данных таблицы, наименее пригодна для определения μ теория Фудзиты [2, 7], лишь в одном случае (ПАН-Ф с $\omega = 50\ 000$ об/мин) она дала значения μ , совпадающие со значениями, определенными по теории [6]. Соотношения (6), (6а) более реалистично описывают движение границы, но только для ПАН-В можно говорить о количественном совпадении с величиной параметра μ , определенной самым надежным методом – путем анализа зависимостей $A^*(t)$.

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о неприменимости уравнения Фудзиты (5) и ограниченной применимости (отсутствие диффузии, узкая граница) соотношений (6), (6а) для определения параметра давления μ и необходимости анализа площадей под седиментационными кривыми $A^*(t, \omega)$ для правильного определения значения μ .

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
4 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. H. Fujita, Foundations of Ultracentrifugal Analysis, Toyonaka, 1973.
3. Г. У. Кормик, Фракционирование полимеров под ред. М. Кантона, «Мир», 1971, стр. 216.
4. N. Saito, Y. Yunoki, Japan J. Appl. Phys., 6, 427, 1967.
5. Ch. J. McDonald, S. Claesson, Chem. Scripta, 4, 155, 1973; 9, 36, 1976.
6. M. Dishon, M. Stroot, G. H. Weiss, D. Yphantis, J. Polymer Sci., 9, A-2, 939, 1971.
7. H. Fujita, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3598, 1956.
8. G. H. Weiss, D. A. Yphantis, J. Polymer Sci., 10, A-2, 339, 1972.
9. J. E. Blain, J. W. Williams, J. Phys. Chem., 68, 161, 1964.
10. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А14, 2252, 1972.
11. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Н. П. Никитина, Высокомолек. соед., А18, 778, 1976.
12. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А19, 649, 910, 1977.
13. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., Б20, 186, 1978.
14. T. Kotaka, N. Donkai, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1457, 1968.
15. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А17, 439, 1975.
16. W. M. Thomas, Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 2, 401, 1961.
17. И. К. Некрасов, Р. В. Кузовлева, Высокомолек. соед., А13, 2607, 1971.
18. И. К. Некрасов, С. А. Овсянникова, Деп. ОНИИТЭХим, Черкасы, № 594/75, 1975.
19. Е. А. Бектурев, Тройные полимерные системы в растворах, «Наука», 1975.

DEPENDENCE OF THE RAPID SEDIMENTATION OF POLYMER SOLUTIONS ON PRESSURE

*Nekrasov I. K., Nikitina N. P., Khabarova K. G.,
Kuz'minskaya S. V.*

Summary

The results of the ultracentrifugation of fractions of poly-4,4'-diphenylphthalimidoterephthalamide in DMF and two samples of PAN in DMF - THF and DMF - methanol have been treated using the theories of Fujita and Dishon et al. resulting from the analysis of the boundary dislocation. It has been shown that Fujita's equation is of no use and the relationships of Dishon et al. may be used only restrictively (the absence of diffusion, the narrow boundary) for determining the pressure parameter μ and to determine μ property it is necessary to analyze the areas under sedimentation curves.