

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СРЕДНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
ВЕСА И КРИТЕРИИ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ДЛЯ  
НЕФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*С. Я. Френкель*

**Введение**

Соотношения Марка — Куна — Хаувинка ( $M - K - X$ ) связывают характеристическую вязкость  $[\eta]$  и коэффициент поступательного трения  $f$  серии полимергомологов с молекулярным весом:

$$\left. \begin{array}{l} [\eta] = K_\eta M^a, \\ f = K_f M^b. \end{array} \right\} \quad (1)$$

Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $K_\eta$  и  $K_f$  характеризуют данную систему полимер — растворитель; при этом, как правило,  $a > b$ , и только в  $\theta$ -точке Флори [1],  $a = b = 1/2$ .

Уравнения (1), особенно первое из них, широко используются для быстрых определений молекулярного веса по гидродинамическим параметрам —  $[\eta]$  и связанными с  $f$  коэффициентом диффузии

$$D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{K_f} M^{-b} = K_D M^{-b} \quad (2)$$

и седиментационным коэффициентом

$$s = \frac{M(1 - V\rho)}{Nf} = K_s M^{1-b}, \quad (3)$$

где  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $N$  — число Авогадро;  $V$  — парциальный удельный объем полимера;  $\rho$  — плотность растворителя. Поскольку  $s$  и  $D$  зависят от концентрации (подробно см. [2]), уравнения (2) и (3) для аналитических целей должны использоваться только при бесконечном разбавлении.

Соотношения (1), строго говоря, верны только для абсолютно монодисперсных веществ. Будучи приложены к описанию набора цепочек различных длин, они дают некоторый средний молекулярный вес, обычно меньший средневесового ( $M_w$ ), но больший среднечисленного ( $M_n$ ). В частности, первое из уравнений (1) дает так называемый средневязкостный вес  $M_v$ . Можно без труда совершенно точно установить, в каких отношениях находятся  $M_w$  и  $M_v$ , однако почему-то принято считать, что  $M_v$  «почти равно»  $M_w$ , и этим несуществующим «равенством» очень часто некритически пользуются.

Между тем проблемами типов средних молекулярных весов, получающихся при различных измерениях, занимался ряд авторов [1, 3, 4]. По-видимому, однако, взаимосвязь между этими молекулярными весами не была

показана достаточно наглядным образом, вследствие чего в полимерной научной литературе до сих пор широко бытуют заблуждения, касающиеся величины различных средних весов, а также «общие формулы» типа

$$[\eta] = K_n M_n^a \text{ и } [\eta] = K_w M_w^a, \quad (1a)$$

по которым определяют не только  $M_n$  и  $M_w$ , но даже полидисперсность. На самом деле соотношения этого типа не должны соблюдаться, так как в них не может быть постоянного предэкспоненциального множителя.

Настоящая статья преследует двоякую цель: во-первых, устраниТЬ произвол в использовании соотношений типа (1a) и ликвидировать путаницу с отношениями  $M_w$ ,  $M_v$  и некоторых других средних весов и, во-вторых, на основе анализа соотношений М—К—Х предложить ряд вполне строгих критериев полидисперсности, являющихся обобщением некоторых недавно предложенных частных вариантов [5, 6].

### Физический смысл соотношений М—К—Х

Соотношения М—К—Х описывают различные типы гидродинамической гомологии. Последняя включает в себя химическую гомологию и в самом общем смысле может быть определена как монотонное изменение гидродинамических свойств макромолекул с увеличением молекулярного веса. Этими свойствами, очевидно, являются размеры и/или форма. Для иллюстрации этого весьма общего, но, к сожалению, иногда плохо понимаемого положения, мы проанализируем соотношения М—К—Х, исходя из фундаментальных уравнений Эйнштейна и Стокса для суспензий жестких частиц (строгую теорию см. в работах [1, 2, 7, 8]. Уравнение Эйнштейна может быть приведено к виду:

$$[\eta] = vV, \quad (4)$$

где  $V$  — удельный объем дисперсной фазы, а  $v$  — инкремент вязкости, безразмерная величина, являющаяся характеристикой только формы молекул. В частности, для сферических частиц  $v = 2,5$ . (Заметим, что в системе CGS  $[\eta]$  имеет размерность  $\text{см}^3/\text{г}$ , тогда как практической единицей  $[\eta]$  является  $\text{dl/g} = 100 \text{ см}^3/\text{г}$ . Об этом всегда следует помнить, рассчитывая  $v$  по экспериментальным значениям  $[\eta]$ ). Из формулы (4) сразу видно, что гидродинамическая гомология может быть обусловлена зависимостью  $v$  или  $V$ , или одновременно обеих этих величин от  $M$ . Для жестких (сплошных) частиц одинакового состава, очевидно,  $V = \text{const}$ . Если гомология такова, что частицы растут с  $M$ , оставаясь себе подобными,  $[\eta]$  не будет зависеть от  $M$ , сколь бы асимметричны или велики частицы ни были. Если с  $M$  меняется асимметрия, т. е.  $v$ , то  $[\eta]$  может как возрастать, так и убывать с  $M$ , в зависимости от того возрастает или убывает асимметрия с  $M$ . Типичным примером уменьшения  $v$  с  $M$  является агрегация бок о бок вытянутых стержневидных частиц. В этом случае могут в принципе получаться соотношения вида  $[\eta] \sim M^{-1}$  и даже  $[\eta] \sim M^{-2}$ .

Значения  $v$  были вычислены Симха [9] и протабулированы [10] для вытянутых и сплюснутых эллипсоидов вращения в функции от осевого отношения  $r$ . В табл. 1 приведены лишь крайние значения экспонента  $a$  для «вырожденных» эллипсоидов, т. е. вытянутых (стержневидных) и сплюснутых (дисковидных) цилиндрических частиц. Мы не приводим самих расчетов, которые легко могут быть осуществлены при замене реальной частицы на эффективную гидродинамическую сферу, описываемую данной частью вокруг своего центра тяжести в результате вращательного броуновского движения. (Это автоматически подразумевает, что градиентная зависимость  $[\eta]$  исключена).

Для эллипсоидов точные уравнения Симха для  $v$  могут быть аппроксимированы экспоненциальными формулами М—К—Х типа с промежуточ-

Таблица 4

Значения экспонента  $a$  в соотношениях  $M - K - X$  для сплошных жестких частиц при различных типах гомологии

Форма частиц	Тип гомологии	$a$
Вытянутые цилиндры	Высота $h = \text{const}$ ; диаметр $D$ пропорционален $M$	-2
	$h = \text{const}$ ; $D^2 \sim M$	-1
	$D = \text{const}$ ; $h \sim M$	+2 <sup>1</sup>
Диски	$h = \text{const}$ ; $D \sim M$	+1/2
	$D = \text{const}$ ; $h \sim M$	-1
	Частицы растут с сохранением подобия	0
Любая форма		

<sup>1</sup> Более точный расчет показывает, что при этом  $[\eta] \sim KM^2/\ln M$  и  $a \rightarrow 1,7$  [9].

ными значениями  $a$ . Но всегда  $a$  будет  $> 0$ , если асимметрия растет с  $M$ , и  $< 0$ , если она уменьшается с  $M$ .

Мы привели табл. 4 отнюдь не в качестве парадокса. В последние годы все большее значение приобретают исследования биологических полимеров и их синтетических моделей (полипептидов и полиривонуклеотидов), для которых, почти в чистом виде, удовлетворяются некоторые типы гомологии для стержневидных частиц. И именно в этих случаях неосторожное применение «общих формул», упомянутых во введении, может привести к грубейшим ошибкам.

Для линейных полимеров, строго говоря, следует заменить  $V$  на эффективный удельный объем, равный, очевидно,

$$V_{\text{eff}} = \frac{4/3\pi R^3 N}{M}, \quad (5)$$

где  $N$  — число Авогадро, а  $R$  — радиус инерции. Часто практикующийся расчет  $v$  для линейных полимеров лишен, разумеется, смысла, так как удельный объем в формуле (4) не имеет ничего общего с  $V_{\text{eff}}$  и  $v$  уже не характеризует форму частиц, которая, впрочем, несколько меняется с  $M$ : статистический клубок, имеющий форму трехосного эллипсоида, медленно увеличивает асимметрию. В современных гидродинамических теориях принято, однако, считать  $v = \text{const}$  и все изменения  $[\eta]$  и  $f$  относить за счет  $V_{\text{eff}}$ . Таким образом, здесь гомология обусловлена возрастанием эффективного объема. Поскольку  $R^2 \sim M^\alpha$ , где  $\alpha$  — параметр набухания Флори [1], в свою очередь, приблизительно пропорциональный  $M^\epsilon$  с  $0 < \epsilon < 0,13$ , то  $V_{\text{eff}} \sim M^\alpha$  и  $[\eta] \sim M^\alpha$  с  $\alpha = 1/2 + 3\epsilon$ .

Поэтому для линейных полимеров  $a$  не должно превышать 0,9 (обычно не превышает 0,8), и лишь для проницаемых клубков может достичь единицы [2]. Появление экспонентов  $a > 1$  указывает на наличие структурной жесткости. К внутренней же жесткости, т. е. потенциальным барьерам, препятствующим поворотам мономерных звеньев вокруг скелетных связей, экспонент  $a$ , вопреки распространенному заблуждению, не имеет ни малейшего отношения.

По аналогии с (4) закон Стокса, имеющий для сферических частиц форму  $f_0 = 6\pi\eta_0 r = 6\pi\eta_0 (3/4VM/\pi N)^{1/2}$ , где  $\eta_0$  — вязкость растворителя, может быть в общем виде записан как

$$f/\eta_0 = \Phi(p)(VM)^{1/2}, \quad (6)$$

где функция осевого отношения  $\Phi(p)$  имеет тот же смысл, что  $v$ . Обычно вместо  $\Phi(p)$  пишется так называемый коэффициент асимметрии Сведберга, обозначаемый  $f/f_0$  и равный отношению  $f$  реальной частицы к  $f (= f_0)$

сферической частицы той же плотности.  $\Phi(p) \equiv 6\pi(f/f_0)(3/4\pi N)^{1/3}$ . Значения  $f/f_0$  также протабулированы [10]. Таким образом, зависимость  $f$  от  $M$  также можно подразделить на зависимость формы  $[\Phi(p)]$  или удельного объема  $V$  от  $M$ .

Легко показать, что  $\Phi(p) = \text{const } v^{1/3}$ , откуда можно найти значения  $b$  для всех типов гомологий, указанных в табл. 1. Связь между  $b$  и  $a$  дается соотношением:

$$b = 1/3(a + 1). \quad (7)$$

Для гибких линейных макромолекул снова следует заменить  $V$  в (6) на  $V_{\text{eff}}$ ; так же как и  $v$ , здесь  $\Phi(p)$  имеет мало смысла и принимается за постоянную величину. Это возвращает нас к форме закона Стокса

$$f/\eta_0 = PR, \quad (8)$$

где  $P$  — рассчитываемый на основе строгой теории коэффициент, равный для «среднего» полимера 5,13 и мало меняющийся в зависимости от детальной структуры клубков, а  $R \sim M^{1/2}\alpha$ .

Следовательно, для клубков

$$b = 1/2 + \varepsilon \text{ и } a - b = 2\varepsilon, \quad (9)$$

или, по-прежнему,  $b = 1/3(a + 1)$ . Возможных осложнений, связанных с проницаемостью клубков, когда возможны отклонения от простого правила (9), мы здесь касаться не будем [2,11]. Укажем лишь, что при малых  $M$ , когда молекулы еще не достигли «устойчивой» конфигурации клубка, графики  $\lg [\gamma] = \lg M$  характерным образом искривляются, ибо здесь одновременно и сильно изменяются с  $M$  как  $v$ , так и  $V_{\text{eff}}$ .

### Функции распределения и средние молекулярные веса

Мы будем исходить из нормированных функций распределения, полагая численную долю  $dn$  макромолекул, заключенных в интервале  $M$  —  $M + dM$ , равной

$$dn = q_n(M) dM \quad (10)$$

и весовую долю  $dw$  макромолекул в том же интервале

$$dw = q_w(M) dM, \quad (11)$$

$q_n(M)$  и  $q_w(M)$  — численная и весовая функция распределения. Поскольку для обеих функций  $\int_0^\infty q(M) dM = 1$  (условие нормировки)

$$q_w(M) = \frac{M}{M_n} q_n(M). \quad (12)$$

Величины  $m_q = \int_0^\infty M^q q_n(M) dM$  называются моментами распределения и имеют смысл средних значений  $q$ -й степени  $M$ . В частности,  $M_n \equiv m_1$ , являясь «простым» средним, или средним молекулярным весом 1-го порядка. В соответствии с этим может быть два типа средних молекулярных весов.

1)  $q$ -средние веса  $M_q$ . Эти веса суть отношения последовательных моментов:

$$M_q = m_q/m_{q-1} \quad (13)$$

в частности  $M_w \equiv M_2 = m_2/m_1$ ,  $M_z \equiv M_3 = m_3/m_2$  и т. д. Иными словами, средневесовой молекулярный вес является отношением среднего квадрата к среднему,  $Z$ -средний ( $M_z$ ) — отношением среднего куба к среднему

квадрату и т. д. На общеизвестных физических принципах усреднения, которыми обусловлены названия «средневесовой», «среднечисленный», мы не будем останавливаться.

Индекс  $q$  может быть отрицательным, дробным и иррациональным. Обычно при измерениях получаются целочисленные  $q$ -средние веса, по отношению которых может быть воспроизведено само молекулярно-весовое распределение. Так, например, в простейшем случае экспоненциального распределения Шульца

$$q_n(M) = \frac{\alpha^{k+1}}{\Gamma(k+1)} M^k e^{-\alpha M} \quad (14)$$

параметры распределения  $\alpha$  и  $k$  легко находятся при сопоставлении двух  $M_q = (q+k)/\alpha$ . Для узких фракций ( $k \geq 4$ ) различия между  $M_n$  и  $M_w$  незначительны.

2. Гидродинамические средние веса. Другой принцип усреднения является обобщением метода среднеквадратичных параметров. Ясно, что корень степени  $q$  из  $m_q$  также будет средним молекулярным весом, однако такие молекулярные веса будут находиться между собой в иных соотношениях, нежели  $q$ -средние. Их общая формула имеет вид:

$$M_p = \left[ \int_0^\infty M^p q_n(M) dM \right]^{1/p} \quad (15a)$$

или

$$M_t = \left[ \int_0^\infty M^t q_w(M) dM \right]^{1/t}. \quad (15b)$$

По причинам, которые станут ясны из изложенного ниже, второй из этих весов имеет смысл называть «гидродинамическим средним».

### Средневязкостный молекулярный вес

Сама по себе характеристическая вязкость является средневесовой характеристикой, т. е.

$$[\eta] \equiv [\eta]_w = \int_0^1 [\eta] dw = \int_0^\infty [\eta] q_w([\eta]) d[\eta] = \int_0^\infty [\eta] q_w(M) dM, \quad (16)$$

поскольку  $q_w([\eta]) d[\eta] = q_w(M) dM$ .

Если в пределах данного гомологического ряда удовлетворяется соотношение  $M \rightarrow K - X$ , то

$$[\eta] = K_n \int_0^\infty M^a q_w(M) dM, \quad (17)$$

и средневязкостный молекулярный вес определяется как

$$M_v = \left( \frac{[\eta]}{K_n} \right)^{1/a} = \left[ \int_0^\infty M^a q_w(M) dM \right]^{1/a} = \left[ \frac{1}{M_n} \int_0^\infty M^{a+1} q_n(M) dM \right]^{1/a} \quad (18)$$

На опыте  $M_v$  получается при применении первой из формул (1), параметры которой были получены на узких фракциях (в этом случае на самом деле  $M_w \approx M_v$ ), для определения молекулярного веса полидисперсных веществ.

Из (18) сразу видно, что  $M_w = M_v$  только при  $a = 1$ ; при  $a < 1$   $M_v < M_w$ , но достигает  $M_n$  лишь при  $a = -1$  (случай, как мы видели вполне возможный), а при  $a > 1$   $M_v > M_w$ . Мы уже подчеркивали воз-

росшую роль биополимеров, и в настоящее время можно назвать уже несколько гомологических рядов, где должно удовлетворяться последнее неравенство. В какой степени отличается  $M_w$  от  $M_v$ , т. е. в какой мере незаконна подмена одного среднего веса другим, уже нельзя решить в общем виде. Соответствующую оценку, которая является вполне типичной, мы произведем для распределения Шульца (14), удобного тем, что его моменты любого порядка элементарным образом выражаются через гамма-функции. Аналогичным образом оценка может быть произведена и для других типов распределений. Момент порядка  $q$  распределения (14)

$$m_q = \frac{\Gamma(q+k+1)}{\Gamma(k+1)} \cdot \frac{1}{\alpha^q} \quad (19)$$

и соответственно с этим

$$M_v = [M_n^{-1} m_{a+1}]^{1/a} = \frac{1}{\alpha} \left[ \frac{\Gamma(a+k+2)}{\Gamma(k+2)} \right]^{1/a}. \quad (20)$$

Нас будут интересовать отношения

$$M_w : M_v = (k+2) : \left[ \frac{\Gamma(a+k+2)}{\Gamma(k+2)} \right]^{1/a} \equiv f_w \quad (21a)$$

и

$$M_n : M_v = (k+1) : \left[ \frac{\Gamma(a+k+2)}{\Gamma(k+2)} \right]^{1/a} \equiv f_n. \quad (21b)$$

Эти отношения имеют следующий смысл. Если от бесспорного уравнения  $[\eta] = K_\eta M_v^a$  мы хотим перейти к уравнениям (1a)  $[\eta] = K_n M_n^a$  или  $[\eta] = K_w M_w^a$  с тем же значением  $a$  (ср. введение), то

$$f_w = K_w / K_\eta \text{ и } f_n = K_n / K_\eta. \quad (22)$$

Отсюда немедленно следует незаконность уравнений (1a), поскольку  $f_w$  и  $f_n$  суть функции порядка распределения  $k$ ; иными словами, применение уравнений (1a) допустимо лишь в пределах однотипных ( $k = \text{const}$ ) распределений. Соотношения (21) могут быть упрощены лишь для целочисленных  $a$ ; в табл. 2 для иллюстрации приведены значения  $f_n$  и  $f_w$  в пределах  $-1,7 \leq a \leq +1,7$  для пяти распределений Шульца различных порядков, охватывающих все встречающиеся на опыте типы полидисперсности.

Мы видим, что  $f_n$  — чрезвычайно сильная функция  $k$ , и формулою  $[\eta] = K_n M_n^a$  нельзя пользоваться даже в ряду родственных распределений, скажем, при  $0 \leq k \leq 1$  (радикальный полимер с обрывом кинетических цепей как путем рекомбинации, так и путем диспропорционирования). Несколько лучше обстоит дело с  $f_w$ , но и здесь формула  $[\eta] = K_w M_w^a$  допустима лишь в ограниченном интервале  $0,7 \leq a \leq 1,2$ , и неосмотрительное пользование ею может привести к ложным наклонам на  $\lg - \lg$  графиках  $[\eta] - M_w$  и другим ошибкам. На рис. 1 приведена гистограмма для оценки  $M_w/M_v$  при различных  $a$  и  $k$ . При известных  $M_w$  и  $M_v$  она может быть использована для оценки  $M_v$ <sup>1</sup>. Экстраполируя результаты табл. 2 и рис. 1 на другие распределения, мы можем сделать общее заключение, что  $M_v$  отличается от  $M_w$  тем больше, чем шире распределение и чем больше абсолютная величина  $|1-a|$ . Для аналитических целей (определение размеров клубков, характера гомологии и т. д.) представление экспериментальных результатов графиками  $\lg [\eta] = F(\lg M_w)$  недопустимо ни при каких условиях.

В заключение остановимся на «исчезновении»  $M$  в левом нижнем

<sup>1</sup> И вообще любого третьего веса, если известна одна пара в ряду  $M_n - M_v - M_w$ .

Таблица 2

Значения  $f_n$  и  $f_w$  для различных типов распределения гомологии

Тип распределения	а и тип гомологии																	
	$-1,7$ Жесткие палочки; диаметр $\sim M$		$-1,0$ Жесткие палочки; поперечник $\sim M$		$-0,333$ Жесткий аллисон; асимметрия убывает с $M$		$+0,333$ Сильный разветвленный полимер		$0,5$ Линейный полимер в очищенных глюбулярных частицах									
	$f_n$	$f_w$	$f_n$	$f_w$	$f_n$	$f_w$	$f_n$	$f_w$	$f_n$	$f_w$								
$k = 4$ (очень узкая фракция)	1,08	1,3	1	$\frac{6}{5}$	0,95	1,14	0,89	1,07	0,863	1,036	0,85	1,02	$\frac{5}{6}$	1	0,812	0,976	0,78	0,94
$k = 1$ (рекомбинационное распределение [13])	1,25	1,875	1	$\frac{3}{2}$	0,86	1,29	0,755	1,43	0,725	1,09	0,685	1,03	$\frac{2}{3}$	1	0,633	0,950	0,60	0,90
$k = 0$ («равновесное распределение» Флори [1])	1,91	3,82	1	2	0,735	1,47	0,595	1,49	0,568	1,44	0,525	1,07	$\frac{1}{2}$	1	0,465	0,93	0,43	0,86
$k = -0,75$ (вариант распределений Гунга [18] для полизтиленов)			1	5	0,39	1,95	0,26	1,30	0,243	1,245	0,245	1,08	$\frac{1}{5}$	1	0,18	0,90	0,46	0,81
$k = -0,95$ (то же)			1	21	0,11	2,34	0,066	1,38	0,063	1,29	0,052	1,10	$\frac{1}{21}$	1	0,042	0,88	0,037	0,785

<sup>1</sup> В этом столбце  $f_\psi \equiv M_\psi / M_\eta$ .

углу табл. 2. Продолжая представлять его гамма-функциями, мы получили бы здесь  $M_v < 0$ , что лишено физического смысла. Если бы мы отказались от квазинепрерывных распределений и заменили интегрирование суммированием, оказалось бы, что  $M_v \rightarrow M_0$ , молекулярному весу мономера.

Дело в том, что в (модельном, подчеркиваем это) распределении Шульца при  $k \rightarrow -1$   $M_n \rightarrow 0$ . Но так как при  $a < -1$   $M_v < M_n$ , не-

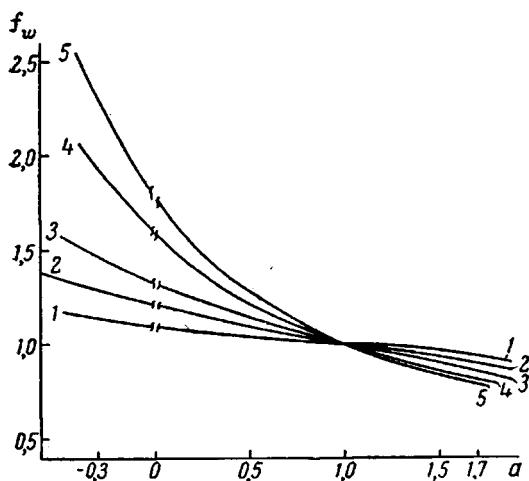


Рис. 1. Значения  $M_w/M_v$  в функции от  $a$  для различных экспоненциальных распределений. Мерой полидисперсности является параметр  $k$ ,  $M_w/M_n = k + 2/k + 1$

$$1 - k = 4; \quad 2 - k = 1; \quad 3 - k = 0; \\ 4 - k = -0,75; \quad 5 - k = -0,95$$

удивительно, что  $M_v$  убывает с уменьшением  $k$  быстрее, чем  $M_n$ .

Дополнительные осложнения возникают у разветвленных полимеров, если степень разветвленности возрастает с  $M$ . При этом уже не удовлетворяются соотношения  $M - K - X$ , и  $M_v$  более сложным образом связано с  $M_w$  и  $M_n$ . Эти вопросы, подробно проанализированные Мусса [12], рассмотрены нами в другом месте [13].

#### Другие гидродинамические средние веса и связанные с ними критерии полидисперсности

Аналогичные  $M_v$  типы средних мы получили бы, используя соотношения  $M - K - X$  для других средневесовых гидродинамических параметров —  $s$  и  $D$ . Поэтому-то средние веса вида (15б) мы и предложили назвать «гидродинамическими средними». Их особенностью по сравнению с  $q$ -средними является то, что порядок их, равный экспоненту  $a$  (или  $b$ , или  $1 - b$ , см. ниже), определяется структурой полимера и характером растворителя.

Введем в рассмотрение величины (ср. (2) и (3))

$$M_D = (D/K_D)^{-1/b} = \left[ \int_0^\infty M^{-b} q_w(M) dM \right]^{-1/b} \quad (23a)$$

и

$$M_s = (s/K_s)^{1/(1-b)} = \left[ \int_0^\infty M^{1-b} q_w(M) dM \right]^{1/(1-b)} \quad (23b)$$

и назовем их соответственно среднедиффузионным и среднеседиментационным весом. Очевидно, что  $M_s$  обладает теми же свойствами, что  $M_v$  при замене  $a$  на  $1 - b$ , и их можно установить по рис. 1 или табл. 2. Что касается  $M_D$ , то при  $b = 1$  он совпадает с  $M_n$ , а для анализа его в общем виде следует заменить формулу (23а) тождественной ей

$$M_D = \left\{ \frac{M_n}{\int_0^\infty M^{1-b} q_n(M) dM} \right\}^{1/b}. \quad (24)$$

Так как момент в знаменателе этого выражения при  $b > 0$  меньше  $M_n$ , обычно  $M_D > M_n$ . Снова беря для оценки распределение Шульца, получим

$$M_D = \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{\Gamma(k+2)}{\Gamma(k+2-b)} \right\}^{1/b}. \quad (25)$$

Задаваясь рядом значений  $-0,23 \leq b \leq 0,9$ , что соответствует пределам  $a$  от  $-1,7$  до  $+1,7$  (ср. правило 7), убедимся, что всегда  $M_D < M_w$  ( $= M_w$  лишь при  $b = -1$ , чего не может быть) и в общем больше  $M_n$ . Лишь для проницаемых клубков, когда  $b = 1$ ,  $M_D = M_n$ .

Полезно подчеркнуть, что введенные нами гидродинамические средние веса соответствуют средневесовым значениям  $s$  и  $D$ . В принципе существуют методы расчета, приводящие к иным средним значениям этих параметров (см. по этому поводу [3, 4, 14]), и им будут соответствовать среднегидродинамические веса иных порядков. Эти другие веса, однако, гораздо менее удобны, чем рассмотренные.

При подстановке  $D_w$  и  $s_w$  в формулу Сведберга

$$M = \frac{s}{D} \frac{RT}{1 - V_p} \quad (26)$$

получается так называемый «двойной средневесовой» вес  $M_{ww}$ , который часто совершенно неосновательно объявляется «почти равным средневесовому». Это еще большее заблуждение, чем утверждение, будто  $M_w \approx M_v$  (впервые указал на это Мейергоф [15]). Простая подстановка

$$M_{ww} = \frac{\int_0^{\infty} M^{2-b} q_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^{1-b} q_n(M) dM} \quad (27)$$

показывает, что  $M_{ww}$  является  $q$ -средним весом порядка  $2-b$ . При  $b = 0,5$   $M_{ww} = 1/2 (M_w + M_n)$ , а при  $b > 0,5$  ближе к  $M_n$ , чем к  $M_w$ , превращаясь в  $M_n$  для проницаемых клубков ( $b = 1$ ). Для сильно разветвленных и жестких глобуллярных молекул  $M_{ww}$  растет, практически, однако, никогда не достигая  $M_w$ . (Это произошло бы при  $b = 0$ , т. е.  $a = -1$ ). Будучи  $q$ -средним,  $M_{ww}$  в распределении Шульца дается выражением

$$M_{ww} = \frac{k+2-b}{\alpha} \quad (28)$$

и легко выражается в аналитической форме для любого другого (аналитического) распределения.

Мы можем теперь перейти к рассмотрению критериев полидисперсности.

### Критерии, основанные на вариации растворителя

Зависимость гидродинамических средних и  $M_{ww}$  от формы молекул и характера их взаимодействия с растворителем открывает совершенно новую возможность оценки полидисперсности методом вариации растворителя. Поскольку при этом изменяются экспоненты  $a$  или  $b$ , мы получаем набор средних весов или моментов различных порядков, по отношениям которых (так же как и в методе  $q$ -средних весов) может быть воспроизведено само молекулярно-весовое распределение. Разумеется, желательно при этом добиваться максимальной вариации экспонентов, т. е. проводить измерения как в очень плохих (близких к 0) растворителях, где  $a$  и  $b$  линейных полимеров равно 0,5, так и в растворителях с сильным термоди-

намическим взаимодействием. Особенно удобным становится этот метод, если возможна селективная вариация растворителя, при которой ликвидируется структурная жесткость макромолекул, обладающих вторичной или третичной структурой. Типичным примером является «денатурация» синтетических  $\alpha$ -полипептидов [16], выражающаяся в спровоцированном растворителем внутримолекулярном превращении  $\alpha$ -спираль (жесткая палочка,  $a = 1,7$ ,  $b = 0,9$ )—статистический клубок ( $a \approx 0,89$ ,  $b = 0,63$ ). Сходные превращения возможны и для некоторых синтетических винильных полимеров [17].

Сама по себе расчетная процедура не сопряжена с большими трудностями, чем определение полидисперсности по  $q$ -средним, но выгодно отличается тем, что, в то время как экспериментальный набор  $q$ -средних весов для данного полимера ограничен (даже при равновесном ультрацентрифугировании [2]), здесь мы в принципе можем использовать любое число растворителей с различными  $a$  и  $b$ . Как отметили Лундберг и Фриш [5], впервые предложившие этот метод применительно к  $M_w$ , наличие такого набора позволяет уже объективно отобрать для данного полимера аналитическую функцию распределения или воспроизвести ее по моментам методом генерирующих функций.

Для расчетов можно пользоваться как самими гидродинамическими средними весами, так и соответствующими моментами, непосредственно находимыми из опыта:

$$m_\eta = [\eta] / K_\eta = \int_0^\infty M^a q_w(M) dM, \quad (29)$$

$$m_D = D_w / K_D = \int_0^\infty M^{-b} q_w(M) dM \quad (30)$$

и

$$m_s = s_w / K_s = \int_0^\infty M^{1-b} q_w(M) dM. \quad (31)$$

Измеряя который-нибудь из этих моментов или  $M_{ww}$  при разных значениях  $a$  или  $b$ , можно «расшифровать»  $q_w(M)$  или  $q_n(M)$ . В случае распределения Шульца расшифровкой явится расчет параметров  $k$  и  $\alpha$ .

Быстрым количественным критерием является отношение произвольной пары  $M_{ww}$  или моментов. Связь этих отношений с параметром неоднородности Шульца  $U = (M_w / M_n) - 1$  легко может быть найдена для любого аналитического распределения; здесь мы ограничимся иллюстрацией для распределения Шульца. Согласно (28), отношение двух различных  $M_{ww}$  равно  $(k + 2 - b_1) / (k + 2 - b_2)$  ( $b_2 > b_1$ ); можно ввести новый параметр неоднородности

$$U_{ww} = \frac{M_{ww}^{(2)}}{M_{ww}^{(1)}} - 1 = \frac{b_2 - b_1}{k + 2 - b_2}. \quad (32)$$

Всегда при  $k > 0$

$$U = \frac{1}{k+1} > U_{ww},$$

так как  $b_2 - b_1 < 1$ , а  $2 - b_2 \geq 1$ .

Аналогично для разных  $a$  ( $a_1 > a_2$ ) можно ввести параметр неоднородности

$$U_v = \frac{M_v(a_1)}{M_v(a_2)} - 1 = \frac{a_1 - a_2}{2} U^{[5]}. \quad (33)$$

Такой же смысл будут иметь параметры неоднородности  $U_D$  и  $U_s$ , для связи которых с  $U$  могут быть получены формулы такого же типа.

### Критерии, основанные на «перекрестных» комбинациях моментов

Некоторым дефектом рассмотренных соотношений является их пониженная чувствительность по сравнению с отношениями целочисленных  $q$ -средних весов различных порядков ( $U_{ww} < U$ ,  $U_v < U$  и т. д.). Большой точности можно добиться, непосредственно комбинируя между собой моменты  $m_D$ ,  $m_s$ ,  $m_\eta$ , измеренные в одинаковых или различных растворителях. Для линейных полимеров особенно удобно пользоваться при этом значениями, полученными в хороших растворителях, когда различия в порядках сопоставляемых моментов становятся максимальными. Например, при  $a = 0,8$  и  $b = 0,6$  для распределения Шульца

$$\frac{m_\eta}{m_D} = \frac{m_{1,8}}{m_{0,4}} = \frac{\Gamma(k + 2,8)}{\Gamma(k + 1,4)} \alpha^{-1,4}, \quad (34)$$

а  $\alpha$  можно исключить при помощи третьего измерения. Если же  $k$  известно, формула (34) немедленно дает параметр распределения  $\alpha$ .

Заметим, что любая комбинация моментов  $m_D$ ,  $m_s$ ,  $m_\eta$  позволяет определить новые типы гидродинамических средних. Комбинации, представленной формулой (34), соответствует например, средний вес

$$\bar{M}_{\eta/D} = (m_\eta/m_D)^{1/(a+b)}.$$

Молекулярные веса, рассчитываемые по формулам теории Флори — Манделькерна [1], приводимым к виду

$$A = D^3 [\eta] M \text{ и } B = s^{3/2} [\eta]^{1/2}/M, \quad (35)$$

где  $A$  и  $B$  — константы для данной системы полимер — растворитель, также являются более сложными типами гидродинамических средних и могут (в принципе) быть использованы для анализов полидисперсности.

### Другие возможности

Недавно Шумейкер [6] на трех частных примерах рассмотрел возможность непосредственного определения функции распределения  $q_w(M)$  посредством комбинации скоростного ультрацентрифугирования, дающего распределение по седиментационным коэффициентам  $q_w(s) = q_w(M)/(ds/dM)$  [2], с измерениями  $[\eta]$ . Для новых полимеров с неизвестными параметрами уравнений М—К—Х этот пересчет  $q_w(s)$  на  $q_w(M)$  можно осуществить, установив корреляцию между  $s$  и  $[\eta]$  (что равносильно расчету  $M$  по второй из формул (35)) или рассчитав моменты молекулярно-весового распределения при помощи адекватных комбинаций  $[\eta]$  (или  $D$ ) с моментами распределения  $q_w(s)$ . Метод Шумейкера можно сделать совершенно общим, если комбинировать обычное фракционирование (с измерениями  $[\eta]$  фракций) с определением  $q_w(s)$ . Переход от интегральной кривой  $w([\eta])$  и  $q_w(s)$  к  $q_w(M)$  осуществляется при этом элементарным образом при помощи второго уравнения (35) (параметр  $B$  зависит только от универсальных констант температуры  $\eta_0$  и  $1 - V_p$  [1]).

При достаточно аккуратном фракционировании (скажем, на 10 фракций) каждой интегральной весовой доле  $w([\eta])$  соответствует весовая до-

ля  $w(s) = \int_0^s q_w(s) ds$ , и задача сводится к расчету  $M$  по  $[\eta]$  и  $s$  при одинаковых  $w$  (рис. 2). Не останавливаясь подробно на этой возможности, которую мы предполагаем использовать в другом месте, укажем на основные ее достоинства.

1. Так как кривая  $w(s)$  в общем однотипна с кривой  $w([\eta])$ , сглаживание ступенчатой интегральной кривой фракционирования может

быть скорректировано по первой кривой. В частности, если распределение мультиомодально (имеет несколько максимумов), легко отличить истинные точки перегиба кривой  $w([\eta])$  от ложных.

2. Не требуется отдельных измерений молекулярного веса, и все же метод дает как функцию распределения  $q_w(M)$ , так и параметры  $a$  и  $b$ .

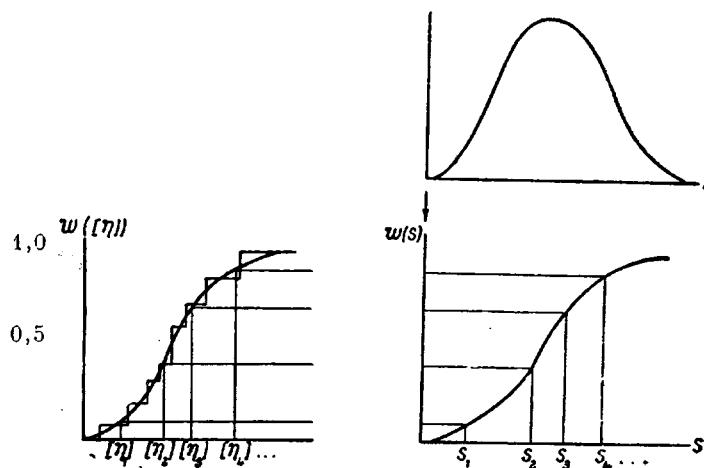


Рис. 2. Комбинация «графического» и обычного фракционирования для определения функций распределения  $q_w(M)$  по  $[\eta]$  и  $q_w(s)$

3. Метод свободен от модельных представлений о функции  $q_w(M)$

Другая возможность состоит в комбинации  $[\eta]$  с коэффициентом вращательной диффузии

$$\theta = \frac{kT}{f_r} = K_0 M^{-(1+a)}, \quad (36)$$

где  $f_r$  — коэффициент вращательного трения, а  $a$  — тот же экспонент, что в уравнении М—К—Х для  $[\eta]$ . Разумеется,  $\theta$  можно комбинировать и с другими гидродинамическими параметрами, так же как это делалось выше.

### Заключительные замечания

Мы показали, что существует практически бесчисленное число критериев полидисперсности, основанных на адекватном использовании средних (желательно средневесовых) гидродинамических характеристик. Основная экспериментальная проблема состоит здесь в правильной «подготовке» метода — определении параметров  $a$  и  $b$  — и в правильном расчете  $s_w$  в методах, включающих седиментацию. Последнее — вопреки пессимистическим утверждениям Мейергофа [4] — на современных ультрацентрифугах, оснащенных оптическими схемами Ламма или Фильпата — Свенссона с фазоконтрастной пластинкой, осуществляется быстро и без труда. Что касается определения  $a$  и  $b$ , то лучше всего при этом производить измерения на узких фракциях, когда  $M_w$  практически совпадает с  $M_v$ , а  $M_n$  с  $M_{ww}$ . Можно поступить и иным образом, определяя  $s$ ,  $D$  и  $[\eta]$  в функции от  $M_w$  для полимеров с однотипными распределениями, и затем, зная функцию распределения, производить пересчет на средний вес, соответствующий данному параметру.

### Выводы

Соотношения Марка — Куна — Хаувинка для характеристической вязкости и коэффициента поступательного трения обобщены на любые типы гидродинамической гомологии, включающие клубковые макромолекулы

линейных полимеров с гибкими цепями и жесткие частицы. Проанализирован физический смысл получающихся при этом экспонентов в уравнении для  $[\eta]$  и соответственно обобщено понятие средневязкостного молекулярного веса. Для устранения широко бытующих заблуждений проанализирована зависимость  $M_v$  от экспонента  $a$  и ширины молекулярно-весового распределения и указаны предельные случаи, когда  $M_v$  становится больше  $M_w$  или меньше  $M_n$ . Для экспоненциального распределения Шульца приведена гистограмма значений  $M_w/M_v$  при различных отношениях  $M_w/M_n$ ; эта гистограмма может быть применена для оценок отклонений  $M_v$  от  $M_w$  и при других распределениях. Проанализирована связь так называемого двойного средневесового веса с  $M_w$  и введено новое общее понятие среднегидродинамических молекулярных весов. Связь двух среднегидродинамических весов,  $M_s$  и  $M_D$ , с  $M_w$  и  $M_n$  рассмотрена подробно. Предложено три количественных критерия полидисперсности, основанных на сопоставлении различных гидродинамических средних. Один из них, названный методом вариации растворителя, обобщает вискозиметрический критерий полидисперсности Фриша и Лундберга, второй является аналогом метода  $q$ -средних весов, а третий основан на комбинации фракционирования и измерений  $[\eta]$  с анализом в ультрацентрифуге нефракционированного полимера и не требует отдельных измерений молекулярного веса.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 I 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.
2. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
3. I. Jullander, Ark. Kemi, Mineral. och Geol., 21A, 1945.
4. G. Meyerhoff, Makromol. Chem., 12, 61, 1954.
5. H. L. Frisch, J. L. Lundberg, J. Polymer Sci., 37, 123, 1959.
6. V. Schumaker, J. Polymer Sci., 38, 343, 1959.
7. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 59, 371, 1959.
8. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
9. R. Simha, J. Phys. Chem., 44, 25, 1940; J. Chem. Phys., 13, 188, 1945.
10. Дж. Эдсэлл, В кн. «Белки», под ред. Нейрата и Бейли, т. 2, ИЛ, 1956, стр. 180.
11. Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 67, 1958.
12. C. Musa, J. Polymer Sci., 28, 587, 1958.
13. С. Я. Френкель, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, т. 3, Госхимиздат, 1960.
14. M. Daune, L. Freund, J. Polymer Sci., 23, 415, 1957.
15. G. Meyerhoff, Z. Elektrochem., 61, 1249, 1957.
16. P. Doty, Coll. Chechosl. Chem. Comm., 22, 5, 1957.
17. Г. М. Четыркина, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 1133, 1959.
18. L. Tung, J. Polymer Sci., 20, 495, 1956.

---

#### MEAN HYDRODYNAMIC MOLECULAR WEIGHTS AND CRITERIA OF POLYDISPERSITY BASED ON THE APPLICATION OF THE MARK — KUHN — HOEWINK RELATION TO NON-FRACTIONATED POLYMERS

*S. Ya. Frenkel*

#### Summary

The Mark—Kuhn—Houwink equation correlating the intrinsic viscosity and the translational friction coefficient with the molecular weight has been extended to any type of hydrodynamic homology including macromolecular coils of linear polymers with flexible chains, and rigid particles. The physical sense of the resulting exponents in the equation for  $[\eta]$  has been analyzed and a corresponding generalization has been made of the concept of the

viscosity — average molecular weight. In order to correct widespread misconceptions an analysis has been made of the dependence of  $M_w$  upon the exponent  $a$  and upon the width of the molecular weight distribution, and the limiting cases have been indicated when  $M_v$  becomes greater than  $M_w$  or less than  $M_n$ . For the Schulz exponential distribution a histogram has been presented of the values of  $M_w/M_v$  for various  $M_w/M_n$  ratios. The histogram may be used to estimate the deviations of  $M_v$  from  $M_w$  also for other distributions. An analysis has been made of the relation between the so-called double weight average molecular weight and  $M_w$  and a new general concept of mean hydrodynamic molecular weights has been introduced. A detailed discussion has been made of the relation between the two mean hydrodynamic weights  $M_s$  and  $M_D$  and  $M_w$  and  $M_n$ . Three quantitative criteria have been suggested for polydispersity, based on comparison of various hydrodynamic mean values. Of these, one, called the method of solvent variation, generalizes the Frisch and Lundberg viscometric polydispersity criteria, the second is an analog of the method of the  $q$ -mean weights and the third is based on a combination of fractionation and  $[\eta]$  measurement with analysis of the non-fractionated polymer in the ultracentrifuge and does not require separate molecular weight determinations.