

УДК 678.01:53

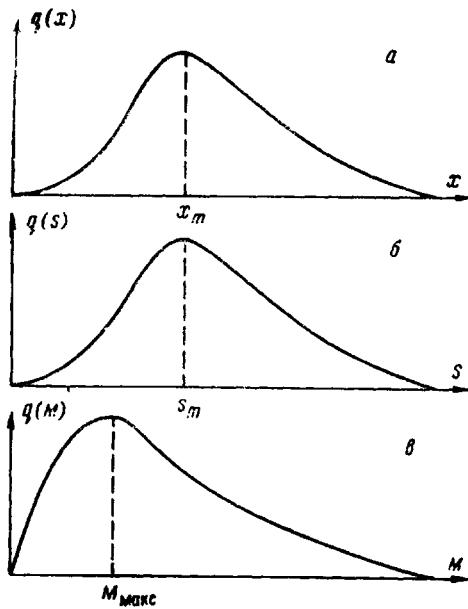
СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ
СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ДИАГРАММ

В. А. Гречановский, И. Я. Поздубный

Метод скоростного ультрацентрифугирования позволяет получать полную информацию о полидисперсности полимеров, однако, пересчет седиментационных диаграмм в кривые молекулярновесовых распределений (МВР), который предшествует определению средних весов, весьма промозодок. Вместе с тем, во многих случаях является достаточным значение средневесового M_w , среднечисленного M_n весов и (или) их отношения [1].

В настоящей работе предлагается новый подход к расчету указанных величин непосредственно из экспериментальных диаграмм.

Общие соотношения. Распределение макромолекул по скоростям (коэффициентам) седиментации $q(s)$ получаются практически линейным преобразованием [2] экспериментально регистрируемой кривой распределения по смещениям от оси вращения $q(x)$. Оба эти распределения (рисунок, а, б) дают лишь косвенное представление о полидисперсности исследуемых полимеров, так как связь между константой седиментации и молекулярным весом M , является нелинейной:



Функции распределения:

$q(x)$ — по смещениям от оси вращения ротора (а);
 $q(s)$ — по скоростям седиментации (б);
 $q(M)$ — по молекулярным весам (в);

$s = K_s M^\alpha; (\alpha < 1)$ (1)
 K_s и α — постоянные для данной системы полимер — растворитель. Поэтому при переходе к распределению по молекулярным весам $q(M)$ кривые $q(s)$ значительно деформируются (рисунок, в). Пусть в оптимальных условиях проведения седиментационных опытов [3] получено некоторое распределение $q(s)$, тогда:

$$q(M) = q(s) \frac{ds}{dM} \quad (2)$$

Средневесовой и среднечисленный молекулярные веса определяются как:

$$M_w = \int_0^{\infty} q(M) M dM / \int_0^{\infty} q(M) dM \quad (3)$$

$$M_n = \int_0^{\infty} q(M) dM / \int_0^{\infty} \frac{q(M)}{M} dM \quad (4)$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{\int_0^{\infty} q(M) M dM / \int_0^{\infty} \frac{q(M)}{M} dM}{\left(\int_0^{\infty} q(M) dM \right)^2} \quad (5)$$

Из уравнений (2) — (5) получаем соотношения для вычисления M_w , M_n и M_w/M_n через функцию $q(s)$:

$$M_w = \frac{\int_0^{\infty} s^{1/\alpha} q(s) ds}{K_s^{1/\alpha} \int_0^{\infty} q(s) ds} \quad (6)$$

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} q(s) ds}{K_s^{1/\alpha} \int_0^{\infty} s^{-1/\alpha} q(s) ds} \quad (7)$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{\int_0^{\infty} s^{1/\alpha} q(s) ds}{\left(\int_0^{\infty} q(s) ds \right)^2} \quad (8)$$

Для быстрого определения M_n , M_w и M_w/M_n из экспериментальных диаграмм может быть применена методика табулирования, аналогичная той, которая используется при расшифровке спектрограмм. Роль спектрограммы играет здесь кривая $q(s)$, которая может быть идентифицирована со стандартной кривой по нескольким характерным точкам; при этом табулированию подлежат интегралы 6–8 при различных значениях α и для различных функций $q(s)$. Такие таблицы универсальны в том смысле, что они применимы к любой системе полимер — растворитель, так как искомые значения M_n , M_w будут получаться просто умножением табличных значений на постоянную для исследуемой системы величину $K_s^{-1/\alpha}$, для определения M_w/M_n достаточно знать лишь величину α . Большинство экспериментально наблюдаемых функций $q(s)$ можно аппроксимировать выражениями типа:

$$q(s) = s^n \exp \left\{ -\frac{n}{2} \left(\frac{s}{s_n} \right)^2 \right\} \quad (9)$$

$$q(s) = s^n \exp \left\{ -n \frac{s}{s_m} \right\} \quad (10)$$

для асимметричных кривых, и

$$q(s) = \exp \left\{ -\frac{(s - s_m)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (11)$$

для симметричных; здесь n и σ определяют ширину кривой, а s_m (рисунок, б) — величину молекулярного веса. Параметры МВР выражаются через γ -функцию следующим образом:

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{\Gamma \left(\frac{n+1/\alpha+1}{2} \right) \Gamma \left(\frac{n-1/\alpha+1}{2} \right)}{\left\{ \Gamma \left(\frac{n+1}{2} \right) \right\}^2} \quad (12)$$

$$M_n = \frac{\Gamma \left(\frac{n+1}{2} \right)}{\Gamma \left(\frac{n-1/\alpha+1}{2} \right)} \left(\frac{2s_m^2}{nK_s^2} \right)^{1/2\alpha} \quad (13)$$

для функций типа (9) и

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{\Gamma(n+1/\alpha+1) \Gamma(n-1/\alpha+1)}{\{\Gamma(n+1)\}^2} : \quad (14)$$

$$M_n = \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n-1/\alpha+1)} \left(\frac{s_m}{nK_s} \right)^{1/\alpha} \quad (15)$$

для функции типа (10). Как видно из (12) и (14), дисперсия кривых, описываемых уравнениями (9), (10), определяется лишь параметром n и не зависит от величины s_m (т. е. молекулярного веса полимера). Константа седиментации s_0 , соответствующая максимуму кривой МВР, M_{\max} определяется из условия

$$\left. \frac{\partial q(M)}{\partial s} \right|_{s=s_0} = 0 \quad (16)$$

для $q(s)$ типа (9) и (10) имеем соответственно

$$s_0 = \left(\frac{n+1-1/\alpha}{n} \right)^{1/2} s_m \quad (17)$$

и

$$s_0 = \frac{n+1-1/\alpha}{n} s_m \quad (18)$$

причем

$$M_0 = M_{\max} = (s_0 / K_s)^{1/\alpha} \quad (19)$$

Как видно из (17), (18), максимум распределения $q(s)$ совпадает с максимумом МВР лишь при $\alpha = 1$; во всех остальных случаях значение s_0 смещается влево от s_m . Из этих же уравнений следует, что кривые МВР имеют максимум только тогда, когда выполняется условие

$$n > 1/\alpha - 1 \quad (20)$$

Для симметричных кривых $q(s)$, описываемых уравнением (11), соответствующие кривые $q(M)$ являются бимодальными, если

$$\sigma/s_m < \frac{1}{2}(1/\alpha - 1)^{-1/2} \quad (21)$$

и не имеют максимума, если

$$\sigma/s_m > (2\sqrt{1/\alpha - 1})^{-1} \quad (22)$$

Идентификацию экспериментальных кривых с модельными типа (9), (10) можно с достаточной точностью провести по трем характерным точкам; удобно выбрать значения $s = 1/2s_m$, $s = 3/2s_m$, $s = 2s_m$.

Решая уравнения (9), (10), можно показать, что

$$\frac{q_{1/2}}{q} = (0,728)^n, \quad \frac{q_{3/2}}{q} = (0,801)^n, \quad \frac{q_2}{q} = (0,446)^n \quad (23)$$

для кривых типа (9) и

$$\frac{q_{1/2}}{q} = (0,825)^n, \quad \frac{q_{3/2}}{q} = (0,910)^n, \quad q_2/q = (0,736)^n \quad (24)$$

для кривых типа (10); здесь $q_{1/2} = q(1/2s_m)$, $q_{3/2} = q(3/2s_m)$, $q_2 = q(2s_m)$ и $q = q(s_m)$.

Частные случаи $\alpha = 1/2$ и $\alpha = 1/3$. Для линейных полимеров в θ-растворителях при бесконечном разбавлении $\alpha = 1/2$, в хороших растворителях предельное значение $\alpha = 1/3$. Поэтому рассмотрение этих крайних случаев представляет особый интерес для выявления основных особенностей математической обработки экспериментальных диаграмм*.

Прежде всего отметим, что МВР, соответствующие выбранным модельным функциям, имеют максимум только в том случае, если $n > 1$ ($\alpha = 1/2$) и $n > 2$ ($\alpha = 1/3$) — для кривых типа (9), (10) и $\sigma/s_m < 1/2$ ($\alpha = 1/2$). $\sigma/s_m < 0,353$ ($\alpha = 1/3$) для кривых типа (11). Получаемые в отдельных опытах кривые $q(s)$, соответствующие МВР, для которых характерно отсутствие максимума, по-видимому, не имеют физического смысла и связаны с экспериментальными погрешностями, причины которых здесь не рассматриваются.

Для случаев $\alpha = 1/2$ и $\alpha = 1/3$ был произведен полный расчет параметров МВР для экспериментальных диаграмм описываемых уравнениями (9) и (10). Численные значения коэффициентов, приведенные в таблице, могут быть использованы при анализе седиментационных диаграмм различных полимеров. Как видно из этих данных,

* Есть основания полагать, что значение $\alpha = 1/3$ является тем минимальным значением, при котором разрешающая сила ультрацентрифуги еще достаточно для успешной интерпретации данных по седиментационному анализу МВР полимеров.

Значение коэффициентов, необходимых при расчете $M_0, M_n, M_w/M_n$, для различных типов кривых $q(s)$, описываемых уравнениями I (9) и II типа (10)

n							$\alpha = 1/2$						$\alpha = 1/3$														
	$\frac{q_{1/2}}{q}$	$\frac{q_{2/4}}{q}$	$\frac{q_2}{q}$	$\frac{q_{1/2}}{q}$	$\frac{q_{3/2}}{q}$	$\frac{q_2}{q}$	$M_0 = A \frac{s^2 m}{K^2 s}$	$M_n = B \frac{s^2 m}{K^2 s}$	M_w/M_n	$M_0 = A' \frac{s^2 m}{K^2 s}$	$M_n = B' \frac{s^2 m}{K^2 s}$	M_w/M_n	A_I	A_{II}	B_I	B_{II}	—	A'_I	A'_{II}	B'_I	B'_{II}	—	A'_I	A'_{II}	B'_I	B'_{II}	—
	I			II			I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	—	A'_I	A'_{II}	B'_I	B'_{II}	—	A'_I	A'_{II}	B'_I	B'_{II}	—
	$(0,728)^n$	$(0,801)^n$	$(0,446)^n$	$(0,825)^n$	$(0,910)^n$	$(0,736)^n$																					
1,5	0,621	0,717	0,298	0,753	0,868	0,631	0,333	0,111	0,333	0,333	5,00	11,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	0,530	0,642	0,199	0,781	0,828	0,542	0,500	0,250	0,500	0,500	3,00	6,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2,5	0,451	0,573	0,133	0,616	0,792	0,465	0,600	0,360	0,600	0,600	2,33	4,10	0,089	0,008	0,181	0,120	10,9	10,4	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	0,386	0,514	0,089	0,561	0,754	0,399	0,667	0,444	0,667	0,667	2,00	3,33	0,192	0,037	0,307	0,222	5,89	20,0	—	—	—	—	—	—	—	—	
3,5	0,325	0,461	0,058	0,507	0,718	0,342	—	—	—	—	—	—	0,281	0,079	0,401	0,306	4,18	12,3	—	—	—	—	—	—	—	—	
4	0,281	0,412	0,040	0,463	0,686	0,293	0,750	0,560	0,750	0,750	1,67	2,50	0,354	0,125	0,470	0,375	3,38	8,75	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	0,204	0,330	0,018	0,382	0,624	0,216	0,800	0,640	0,800	0,800	1,50	2,10	0,465	0,216	0,571	0,480	2,57	5,60	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	0,149	0,264	0,008	0,315	0,568	0,159	0,832	0,692	0,832	0,832	1,40	1,86	0,544	0,296	0,639	0,555	2,17	4,20	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	0,108	0,212	0,004	0,260	0,517	0,117	0,857	0,734	0,837	0,857	1,33	1,71	0,600	0,360	0,690	0,612	1,93	3,43	—	—	—	—	—	—	—	—	
8	0,079	0,169	0,002	0,215	0,470	0,086	—	—	—	—	—	—	0,650	0,422	0,727	0,656	1,78	2,95	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	0,042	0,110	0,000	0,146	0,389	0,017	0,900	0,810	0,900	0,900	1,22	1,47	0,711	0,512	0,780	0,720	1,54	2,38	—	—	—	—	—	—	—	—	
14	0,010	0,045	0,000	0,068	0,267	0,014	—	—	—	—	—	—	0,791	0,630	0,840	0,795	1,38	1,87	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	0,002	0,012	0,000	0,021	0,151	0,002	—	—	—	—	—	—	0,856	0,730	0,880	0,855	1,25	1,55	—	—	—	—	—	—	—	—	

Приложение. Значения коэффициентов A_I, A_{II}, B_I и т. д. рассчитываются по уравнениям 12–15, 17–19.

погрешность при обработке экспериментальных диаграмм быстро возрастает с уменьшением величины a , поэтому использование θ -растворителей, особенно в случае полимеров, имеющих значительные удельные размеры, \bar{r}^2 / M [4], является необходимым условием при исследовании полидисперсности полимеров методом скоростного седиментационного анализа.

Выводы

На примере модельных функций изучены основные закономерности математической обработки результатов седиментационных опытов. Получены основные соотношения, связывающие параметры МВР полимеров с параметрами экспериментальных диаграмм. Рассмотрены частные случаи, соответствующие работе в хороших и θ -растворителях.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
27 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
2. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 23, 1502, 1953.
3. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., Б10, № 7, 1968.
4. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, 167, 1102, 1966.

STATISTICAL ANALYSIS OF EXPERIMENTAL SEDIMENTATION DIAGRAMMS

V. A. Grechanovskii, I. Ya. Poddu'bnyi

Summary

On example of model functions main dependences of mathematical treatment of sedimentation experiments are studied. Ratios relating MWD parameters with parameters of experimental diagramms are obtained. Particular cases of good and θ -solvents are considered. The results obtained can be used for express but approximate estimation of polydispersity of polymers.
