

УДК 541.24:532(13+72):541.64

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ  
ИЗ ДАННЫХ СЕДИМЕНТАЦИИ, ДИФФУЗИИ И ВЯЗКОСТИ**

*Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. М. Меньшов*

Как известно, при исследовании высокомолекулярных соединений решающее значение имеет знание молекулярного веса и строение исходной молекулы. В настоящее время в распоряжении химиков имеется целый ряд методов, позволяющих судить о строении и размерах макромолекул: изучение вязкости в различных растворителях, осмотического давления, диффузии, седиментации, светорассеяния, малоуглового рассеяния рентгеновых лучей и т. д. Наибольшее значение среди вышеперечисленных методов имеют так называемые «абсолютные» методы — седиментационный анализ и светорассеяние. Все большее значение приобретает также комбинирование методов, например седиментации и вязкости, диффузии и вязкости [1—7] и т. д., так как такое комбинирование позволяет получить широкий набор средних молекулярных весов.

В данной работе мы провели сравнение различных средних молекулярных весов и попытались оценить степень надежности каждого из методов определения молекулярного веса.

Как известно, молекулярный вес по данным седиментации и диффузии рассчитывается по формуле Сведберга [1]

$$M_{s,D} = \frac{S_0 \cdot RT}{D_0(1 - \nu\rho)}, \quad (1)$$

где  $S_0$  — константа седиментации ( $S_0 = \lim_{c \rightarrow 0} S_c$ );  $D_0$  — константа диффузии ( $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D_c$ );  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура, °К;  $\nu$  — удельный парциальный объем полимера;  $\rho$  — плотность растворителя.

По данным седиментации и вязкости, молекулярный вес рассчитывается по формуле Флори — Манделькерна [2]

$$M_{S, [\eta]}^{2/3} = \frac{S_0 \eta_0 [\eta]^{1/3} N_A}{10^{2/3} \Phi^{1/3} P^{-1} (1 - \nu\rho)}, \quad (2)$$

где  $\eta_0$  — вязкость чистого растворителя, пуазы;  $[\eta]$  — характеристическая вязкость, мл/г;  $N_A$  — число Авогадро;  $\Phi^{1/3} P^{-1}$  — независимая от системы константа, численно равная  $2,5 \cdot 10^6$ .

Последующие исследования на различных системах полимер — растворитель [8—11] показали, что константа Флори — Манделькерна  $\Phi^{1/3} P^{-1}$  зависит от системы и колеблется в пределах  $2,3—2,7 \cdot 10^6$ . Линов и Филипп [7] пришли к выводу, что непостоянство параметров  $\Phi$  и  $P$  в разных растворителях того же происхождения, что и изменение  $k_{ШВ}$  в уравнении Шульца — Блашке [12] для концентрационной зависимости вязкости (уравнение (6)) и предложили следующую формулу для расчета молекулярного веса по данным седиментации и вязкости:

$$M_{S, [\eta]_{ШВ}} = 2,406 \cdot 10^{25} \left( \frac{S_0 \eta_0}{(1 - \nu\rho)} \right)^{2/3} ([\eta]_{ШВ} \cdot k_{ШВ})^{1/2} \quad (3)$$

Соответственно для константы Флори — Манделькерна авторы получили соотношение:

$$\Phi^{1/2} P^{-1} = 1,555 \cdot 10^6 k_{ШВ}^{-1/2} \quad (4)$$

Аналогично формуле (2) молекулярный вес по данным диффузии и вязкости рассчитывается следующим образом [2]:

$$M_D^{1/2} [\eta] = \frac{\Phi^{1/2} P^{-1} \cdot RT}{[\eta]^{1/2} \eta_0 \cdot D_0 \cdot N_A} \quad (5)$$

Измерения вязкости в настоящее время проводятся с достаточной точностью и могут считаться вполне надежными. Однако для проведения экстраполяции на нулевую концентрацию существует целый ряд формул, приводящих к самым различным значениям характеристической вязкости и особенно констант, характеризующих начальный наклон концентрационной зависимости. Наиболее распространенными в настоящее время являются уравнения Шульца — Блашке [12], Мартина [13] и Хаггинса [14]

$$\eta_{уд} / c = [\eta]_{ШВ} + k_{ШВ} \cdot [\eta]_{ШВ} \cdot \eta_{уд} \quad (6)$$

$$\ln (\eta_{уд} / c) = \ln [\eta]_M + k_M \cdot [\eta]_M \cdot c \quad (7)$$

$$\eta_{уд} / c = [\eta]_X + k_X \cdot [\eta]_X^2 \cdot c \quad (8)$$

Как показал Сакаи [15], характеристические вязкости и константы, характеризующие начальный наклон, находятся в следующей зависимости:

$$[\eta]_{ШВ} > [\eta]_M \gtrsim [\eta] > [\eta]_X \quad (9)$$

$$k_{ШВ} < k_M \leq k' < k_X, \quad (10)$$

где  $[\eta]$  и  $k'$  — истинная характеристическая вязкость и истинная константа Хаггинса соответственно.

Для расчета  $[\eta]$  и  $k'$  в термодинамически хороших растворителях Сакаи предложил следующие соотношения:

$$[\eta] \cong \frac{[\eta]_M + [\eta]_X}{2} \quad (11)$$

$$k' \cong \frac{k_M + k_X}{2} \quad (12)$$

и в термодинамически плохих растворителях:

$$[\eta] \cong [\eta]_M \cong \frac{[\eta]_{ШВ} + [\eta]_X}{2} \quad (13)$$

$$k' \cong k_M \cong \frac{k_{ШВ} + k_X}{2} \quad (14)$$

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования нами были выбраны два полиарилата: 1 — полиарилат на основе хлорангидрида себациновой кислоты и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталда (фенолфталеина) и 2 — полиарилат на основе хлорангидрида терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-гидроксифенил)флуорена.

Исследования проводили на узких фракциях. Полимеры фракционировали методом распределения между двумя жидкими фазами по методике, описанной нами ранее [16]. По данным [17] полидисперсность внутри фракций при таком методе фракционирования находится в пределах  $M_w / M_n = 1,18-1,25$ , при коэффициенте полидисперсности нефракционированного полимера 1,8—2,2.

Вязкость измеряли обычным образом, при пяти концентрациях, в вискозиметре с «висячим» уровнем, позволяющим разбавлять раствор для получения более низких концентраций в самом вискозиметре. Температура составляла  $20 \pm 0,01^\circ$ . Время истечения чистого растворителя 100—120 сек. Характеристическую вязкость и константу наклона рассчитывали по уравнениям (6) — (8). Их значения приведены в табл. 1.

Седиментацию исследовали на ультрацентрифуге Г-120 (фирма МОМ, Венгрия). Коэффициент седиментации рассчитывали из данных скоростной седиментации при 50 000 об/мин и  $20 \pm 0,1^\circ$ , причем для полиарилата 1 в тетрагидрофуране шла седиментация, а для полиарилата 2 в тетрахлорэтано наблюдалась флотация. Коэффициент диффузии рассчитывали из опыта в границеобразующей ячейке при скорости 4—6000 об/мин по методу максимальной ординаты и площади [1]. Из концентрацион-

Таблица 1

Значения характеристической вязкости и константы наклона, рассчитанные по уравнениям (6) — (8)

Фракция, №	$[\eta]_{ШБ}$ , мл/г	$[\eta]_M$ , мл/г	$[\eta]_X$ , мл/г	$[\eta]$ , мл/г	$k_{ШБ}$	$k_M$	$k_X$
Полиарилат 1							
15	33,55	33,45	33,40	33,48	0,303	0,320	0,363
12	29,75	29,70	29,63	29,69	0,309	0,323	0,355
9	23,53	23,45	23,33	23,43	0,460	0,512	0,561
4	20,30	20,30	20,20	20,25	0,277	0,297	0,321
Полиарилат 2							
9	186,20	176,00	157,00	171,60	0,220	0,330	0,633
7	139,00	133,0	126,00	132,50	0,245	0,346	0,529
4	92,00	89,40	87,00	89,50	0,295	0,386	0,515
3	75,00	73,35	71,00	73,00	0,320	0,393	0,536

ной зависимости коэффициентов седиментации и диффузии были получены  $S_0$  и  $D_0$ , и по формуле Сведберга был рассчитан абсолютный молекулярный вес  $M_{S,D}$ . Удельный парциальный объем определяли пикнометрически. Для полиарилата 1  $v = 0,753$ , для полиарилата 2 — 0,750. Абсолютный молекулярный вес  $M_w$  измеряли методом светорассеяния и рассчитывали из седиментационных данных по методу Арчибальда [18]. Светорассеяние измеряли на визуальном нефелометре под углом  $90^\circ$  [19] при длине волны 5460 Å. Инкремент показателя преломления для полиарилата 1 в тетрагидрофуране  $\Delta n / \Delta c = 0,155$ , для полиарилата 2 в тетрахлорэтано  $\Delta n / \Delta c = 0,165$ . Молекулярный вес  $M_w^{AP}$  рассчитывали для четырех концентраций и проводили экстраполяцию на бесконечное разбавление. Молекулярный вес  $M_{[\eta]}$  для полиарилата 1 рассчитывали по выведенной нами формуле:  $[\eta] = 2,965 \cdot 10^{-4} M_w^{0,69}$ ; для полиарилата 2:  $[\eta] = 2,185 \cdot 10^{-3} M_w^{0,57}$  [20].

### Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены «абсолютные» молекулярные веса  $M_w$  и  $M_{S,D}$  и рассчитанные по уравнениям (2), (3) и (5). Для  $M_{D,\eta}$  и  $M_{S,\eta}$  характеристическую вязкость рассчитывали по уравнению (13) для полиарилата 1 и по уравнению (11) для полиарилата 2.

Как известно, средние молекулярные веса располагаются в следующей последовательности [21, 22]:

$$M_w > M_\eta > M_{S,\eta} > M_{S,D} > M_{D,\eta}$$

Из табл. 2 видно, что молекулярные веса, рассчитанные на основе коэффициента диффузии, нарушают этот ряд, особенно  $M_{D,\eta}$  ( $M_{S,D} \sim D^{-1}$ ;  $M_{D,\eta} \sim D^{-3}$ ). Напрашивается вывод, что коэффициент диффузии, рассчитанный из седиментационных данных, ненадежен. По нашему мнению, эту ошибку в определении  $D_0$  из опыта в границеобразующей ячейке вносят такие трудно контролируемые факторы, как скорость наслоения и трудность получения бесконечно узкой границы между растворителями и раствором, особенно при малых концентрациях. Если же определять  $D_0$  из данных по скоростной седиментации, то ошибка в  $D_0$  еще более возрастает. Поэтому молекулярные веса  $M_{D,\eta}$  и  $M_{S,D}$ , когда  $D_0$  определено из данных седиментации в ультрацентрифуге, не могут считаться надежными, и коэффициент диффузии лучше определять из независимых измерений.

Молекулярный вес по данным седиментации и вязкости рассчитывали по двум формулам: формуле Линова — Филиппа (формула 3) и формуле Флори — Манделькерна (формула 2) со значениями  $[\eta]$ , определенными по уравнениям Шульца — Блашке (формула 6) и согласно Сакаи (формулы (11) и (13)). Как видно из табл. 2, для исследуемых полимеров в ука-

Сравнение различных средних молекулярных весов

Фракция, №	Средние молекулярные веса										
	$S_0 \cdot 10^{14}$	$D_0 \cdot 10^7$	$M_{D, \eta}$	$M_{S, D}$	$M_{S, \eta}$ по формуле (2)	$M_{S, \eta}$ по формуле (3)	$M_{S, \eta}$ по формуле (2)	$M_{\eta}$	$M_w^{AP}$	$M_w^{CWP}$	$\Phi^{1/3} P^{-1} \cdot 10^{-6}$

## Полиарилат 1

5	2,58	6,80	41 700	28 500	23 500	24 200	23 400	25 000	25 700	26 800	2,44
2	2,48	8,05	26 600	23 300	21 000	23 800	21 000	21 300	21 400	21 800	2,30
9	2,17	9,00	26 100	18 400	15 300	21 100	15 300	14 500	11 400	16 600	2,01
4	1,64	10,20	20 700	12 200	9 300	10 000	9 300	12 100	12 800	12 200	2,38

## Полиарилат 2

9	0,91	1,02	117 000	111 000	115 500	119 000	109 000	100 600	—	107 200	2,57
7	0,77	1,43	54 800	67 100	77 000	81 000	74 300	70 000	—	71 400	2,48
4	0,56	1,82	39 000	39 000	38 400	43 300	37 400	34 700	—	33 500	2,33
3	0,47	2,22	26 100	26 500	27 100	31 600	26 600	25 000	—	26 300	2,27

завышенном выше ряду средних молекулярных весов лучше укладываются  $M_{S, \eta}$ , рассчитанные по формуле Флори — Манделькерн с константой  $\Phi^{1/3} P^{-1} = 2,5 \cdot 10^6$  и вязкостью, вычисленной согласно рекомендации Сакаи по уравнениям (11) и (13), чем  $M_{S, \eta}$ , рассчитанные по формуле Линова — Филиппа.

Формула Линова — Филиппа дает, как правило, завышенные значения молекулярных весов. В отличие от приведенных здесь результатов в работе [7] показано, что для таких полимеров, как целлюлоза и ее производные, применение уравнения (3) дает лучшую сходимость с результатами абсолютных измерений, чем уравнение Флори — Манделькерн (2). Возможно, это является следствием того, что при больших молекулярных весах теория гауссовых клубков, которая лежит в основе уравнения (3), имеет больше оснований, а в диапазоне молекулярных весов исследованных нами полимеров концепции этих теорий менее приемлемы. Тем не менее, представляло интерес проверить применимость различных комбинированных методов расчета молекулярных весов к полиарилатам небольшого молекулярного веса. По-видимому, это представляет интерес и для других классов полимеров.

## Выводы

1. Вследствие возможных ошибок при определении коэффициента диффузии  $D_0$  на ультрацентрифуге, молекулярные веса на его основе  $M_{S, D}$  и  $M_{D, \eta}$  получаются недостаточно надежными.

2. Для рассматриваемых полимеров формула Флори — Манделькерн при определении  $M_{S, \eta}$  дает лучшие результаты, чем формула Линова — Филиппа.

3. Расчет молекулярных весов по данным седиментации и вязкости дает более надежные значения молекулярных весов, чем по данным диффузии и вязкости.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 28 IV 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Svedberg, K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, 1940.
2. P. I. Flory, L. Mandelkern, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
3. В. М. Голубев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 1847, 1967.
4. M. Kalfus, H. G. Elias, J. Macromolec. Sci., 1, 955, 1967.
5. H. G. Elias, R. Bareiss, J. Macromolec. Sci., 1, 1377, 1967.
6. G. Meuerhoff, Makromolek. Chem., 72, 214, 1964.
7. K.-J. Linow, B. Philipp, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 509, 1968.

8. L. Mandelkern, W. R. Krigbaum, H. A. Scheraga, P. I. Flory, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1352, 1952.
9. С. Я. Френкель, *Успехи физ. наук*, **53**, 161, 1954.
10. M. Kurata, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **29**, 311, 1958.
11. R. St. Manrey, *Arkiv kemi*, **9**, 519, 1956.
12. G. V. Schulz, F. Braschke, *J. Prakt. Chem.*, **158**, 130, 1940.
13. H. Staudinger, W. Heuer, *Z. phys. Chem.*, **A171**, 129, 1934.
14. M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2716, 1942.
15. T. Sakai, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 1659, 1968.
16. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, **6**, 2008, 1964.
17. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, **8**, 1608, 1966.
18. W. I. Archibald, *J. Appl. Phys.*, **18**, 362, 1947; *J. Phys. Colloid. Chem.*, **51**, 1204, 1947.
19. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, *Высокомолек. соед.*, **1**, 367, 1959.
20. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Р. С. Величкова, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 16, 1969.
21. В. М. Меньшов, С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, **6**, 206, 1964.
22. С. Я. Френкель, *Введение в статистическую теорию полимеризации*, изд-во «Наука», 1965.

---

**DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHTS USING DATA  
OF SEDIMENTATION, DIFFUSION AND VISCOSITY**

*G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, V. M. Men'shov*

Summary

The existing techniques for determination of molecular weights by combination of data of sedimentation, diffusion and viscosity have been experimentally tested on narrow fractions of polyarylates. The calculated molecular weights have been compared with the «absolute» molecular weights.

---