

**УЧЕТ ЭФФЕКТА АВТОСЖАТИЯ В СЕДИМЕНТАЦИОННОМ
АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ**

П. Н. Лавренко

Исследовано влияние эффекта автосжатия на дисперсию седиментационных кривых в гауссовом приближении. Показано, что в растворах лестничного полифенилсилоксана ($M = 100\ 000 - 1\ 000\ 000$) с концентрацией $c > 0,2 \text{ г/дл}$ автосжатие полностью подавляет эффект полимолекулярности образца. Предложен экспериментальный метод исключения влияния автосжатия и диффузии на характеристики полимолекулярности образцов полимеров.

Широкое применение седиментационного анализа при изучении молекулярно-весовых распределений полимерных образцов требует учета всех попутных эффектов, влияющих на форму седиментационной границы, и, в частности, эффекта автосжатия [1, 2]. Учет эффекта автосжатия путем непосредственной экстраполяции распределения по коэффициентам седиментации к нулевой концентрации [3] весьма трудоемок. В работе предлагается экспериментальный метод исключения эффекта автосжатия при определении полимолекулярности полимера в гауссовом приближении.

Методика и эксперимент

Исследовали фракции лестничного полифенилсилоксана (ЛПФС) [4] в бензоле, имеющего следующие характеристики: $M = 750 \cdot 10^3$, $[\eta] = 2,6 \cdot 10^2$, $S_0 = 12,6 \cdot 10^{-13}$, $D_0 = 1,14 \cdot 10^{-7}$ (фракция 1); $M = 150 \cdot 10^3$, $[\eta] = 0,77 \cdot 10^2$, $S_0 = 7 \cdot 10^{-13}$, $D_0 = 3,2 \cdot 10^{-7}$ (фракция 2); $dn/dc = 0,06$. Седиментационный анализ полимолекулярности фракций проводили на ультрацентрифуге G-120 (МОМ, Будапешт), оснащенной поляризационным интерферометром [5]. При расчете симметричных седиментационных диаграмм использовали гауссовое приближение (методы расчета дисперсий описаны, например, в [6]).

Обсуждение теории и эксперимента

В некотором приближении седиментационная диаграмма, представляющая собой распределение $\partial c / \partial x$ по смещению x , может аппроксимироваться гауссовой кривой

$$q_w(x) = \frac{1}{c_0} \frac{\partial c}{\partial x} = (\Delta \sqrt{2\pi})^{-1} \exp \left[-\frac{(x-x_m)^2}{2\Delta^2} \right]$$

с дисперсией по смещениям $\overline{\Delta^2} = \overline{x^2} - (\bar{x})^2$. Здесь c_0 — исходная концентрация раствора, x_m — расстояние оси вращения до максимума седиментационной кривой. В общем виде без учета концентрационных эффектов автосжатия и Джонстона — Огстона

$$\overline{\Delta^2} = \Delta_0^2 + \overline{\Delta_D^2} + \overline{\Delta_s^2} = \Delta_0^2 + 2Dt + x_m^2 \omega^4 \overline{\sigma^2 t^2}, \quad (1)$$

где $\overline{\sigma^2} = \overline{S^2} - (\bar{S})^2$ — дисперсия по коэффициентам седиментации, $\omega = 2\pi n / 60$ — угловая скорость вращения ротора, D — коэффициент диффузии.

В обычной кювете $\Delta_0^2 = 0$, а $t = t_0$ — истинное время седиментации. В кювете с искусственной седиментационной границей член $\Delta_0^2 \geq 0$ не зависит от времени и характеризует качество насыщения; точное определение t_0 в этом случае затруднено, поэтому дальнейшее рассмотрение проводится в терминах абсолютных значений дисперсий.

В соответствии с уравнением (1) увеличение дисперсии седиментационной кривой $\overline{\Delta^2}$ во времени обусловливается диффузией и полимолекулярностью (эффект Джонстона — Огстона [7] при использованных малых концентрациях растворов пренебрежимо мал [6]). Эффект автосжатия, являющийся концентрационным эффектом зависимости $S(c)$, приводит к уменьшению $\overline{\Delta^2}$, т. е. противодействует двум предыдущим эффектам.

Общая теория явления автосжатия отсутствует. Для монодисперсного вещества и зависимости $S = S_0 (1 - b_s c)$ получена точная формула, учитывающая автосжатие [8]

$$\begin{aligned} (\overline{\Delta^2})^{-1/2} &= (2Dt)^{-1/2} \left(1 - \frac{\omega^2 S t}{2} \right) + \frac{\sqrt{2\pi} x_0 \omega^2 S}{4D} \left(1 - \frac{2}{\pi} \right) \times \\ &\times \left(\frac{b_s c}{1 - b_s c} \right) \left\{ 1 - \frac{\omega^2 S t}{2} \right\}^2 + O(\omega^2 S t^{1/2}) \end{aligned} \quad (2)$$

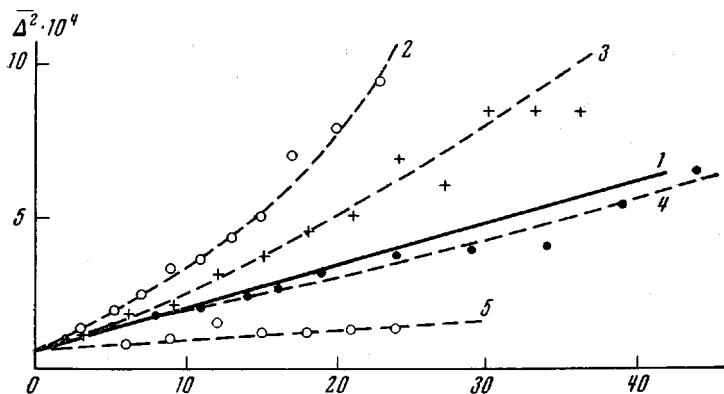


Рис. 1. Зависимости дисперсий $\bar{\Delta}^2$ седиментационных кривых от времени (ось абсцисс) при малой (1) и больших скоростях вращения ротора (2–5) с концентрацией $c=0,05–0,25$ (1); 0,05 (2); 0,094 (3); 0,15 (4) и $0,25 \text{ г/дл}$ (5) для фракции 1

Для полидисперсного вещества уравнение (1) с учетом эффекта автосжатия можно представить в виде

$$\bar{\Delta}^2 = \Delta_0^2 + \frac{\bar{\Delta}_D^2}{f(\Delta S, D, \omega)} + \frac{\bar{\Delta}_s^2}{\varphi(\Delta S, \sigma, \omega)} \quad (3)$$

По аналогии с уравнением (2) при условии $1/2\omega^2 St \ll 1$ были сделаны предположения о том, что

$$\varphi = 1, \quad f = \left(1 + 0,32 \frac{x_0 \omega^2 \Delta S}{D^{1/2}} t^{1/2} \right)^2 [9], \quad (4a)$$

где $\Delta S = S_0 - S$,

или

$$f = \varphi = \left(1 + 0,32 \frac{x_0 \omega^2 \Delta S}{D^{1/2}} t^{1/2} \right)^2 [10] \quad (4b)$$

Оба предположения являются приближенными, так как уравнение (4a) предполагает, что размывание седиментационной границы за счет полимолекулярности не сопровождается автосжатием вообще, а уравнение (4b) подразумевает одинаковый характер автосжатия для различных молекул, т. е. фактически постоянство k_i в уравнениях

$$\frac{1}{S_i} = \frac{1}{S_{i_0}} (1 + k_i c) \quad \text{для молекул с различными константами седиментации } S_{i_0}.$$

Расчет седиментационных диаграмм полифенилсилооксана по уравнениям (3–4) оказался неудовлетворительным, так как привел к получению величин σ , зависящих от времени.

Из общего рассмотрения всех эффектов следует, что если общая дисперсия седиментационной кривой $\bar{\Delta}^2 > \bar{\Delta}_D^2$ (кривые 2 и 3 на рис. 1), то полимолекулярность образца можно оценить, например, с помощью уравнения (1). Равенство $\bar{\Delta}^2 = \bar{\Delta}_D^2$ (кривая 4 на рис. 1) может быть следствием как монодисперсности вещества, так и частичной компенсации трех эффектов. Если же во всей доступной области концентраций $\bar{\Delta}^2 < \bar{\Delta}_D^2$ (кривая 5 на рис. 1), то это означает, что эффект автосжатия преобладает над диффузионным и полимолекулярным расширениями седиментационной кривой, уравнение (1) не выполняется, и седиментационный анализ в отсутствие надежной теории не может дать сведений о полимолекулярности образца.

Для учета и разделения рассматриваемых эффектов нами использовался экспериментальный метод. Кроме седиментационного опыта при большой скорости вращения ротора ($n = (30–50) \cdot 10^3 \text{ об/мин}$), по данным которого получали $\bar{\Delta}^2(t)$ (рис. 1, кривые 2–5), проводили второй опыт на малой скорости ($n = (5–10) \cdot 10^3 \text{ об/мин}$),

когда центробежное поле в 50–100 раз слабее, в кювете с искусственной седиментационной границей или в той же односекторной кювете. При этом сначала достигалась такая же скорость, когда образуется вся седиментационная кривая, а затем осуществлялся переход на малую скорость. В результате этого второго опыта определяли второй дисперсионный член $\overline{\Delta_D^2} = 2Dt$ в уравнении (1) (прямая 1, рис. 1). Так как для достаточно полимолекулярных веществ $D=D(t)$ (особенно при малых t), второй опыт (или непосредственное определение коэффициента D) проводили в том же временном интервале, что и первый. Зависимость $D(c)$ в данном случае была пре-небрежимо мала.

Для растворов малых концентраций, для которых $\overline{\Delta^2} > \overline{\Delta_D^2}$ (кривые 2 и 3, рис. 1), полимолекулярность определяли из построения

$$\frac{\overline{\Delta^2} - (\Delta_0^2 + \overline{\Delta_D^2})}{x_m^2 t} = \omega^4 \overline{(\sigma^2)}_c t, \quad (1a)$$

где t – время, отсчитываемое от точки касания зависимостей $\overline{\Delta^2}(t)$ и $\overline{\Delta_D^2}(t)$. Повторение описанной операции для растворов нескольких концентраций позволило исключить эффект автосжатия и получить величину стандартного отклонения по константам седиментации $\sigma = \lim_{c \rightarrow 0} (\sigma)_c$ (рис. 2), а также определить параметр полимолекулярности $(\sigma_M/M)^2 = \left(\frac{1 - b}{1 - b - S_0} \right)^2$, так как зависимость $S_0 \sim M^{1-b}$ была известна

$(1-b=0,36)$. Для фракции 1 ЛПФС получено $\sigma = 3 \cdot 10^{-13}$ и $M_z/M_w = (\sigma_M/M)^2 + 1 = 1,5$; для фракции 2 $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-13}$; $M_z/M_w = 1,2$.

Понижение концентрации исследуемого раствора является, очевидно, наиболее эффективным средством ослабления эффекта автосжатия и возможно при применении высокочувствительной оптической системы (например, поляризационного интерферометра), при большом dn/dc и при использовании кювет с высоким вкладышем.

Аналогичные приведенным выше экспериментальные проявления эффекта автосжатия мы наблюдали и для остальных фракций ЛПФС с промежуточными M , а также для других полимеров: полиметилакрилата ($M = 2,4 \cdot 10^6$), полиметилметакрилата ($M = 20 \cdot 10^6$) и полиакриламида ($M = (2-5) \cdot 10^5$).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. N. W. Pirie, Biol. Revs., 15, 377, 1940.
2. H. K. Schachman, Ultracentrifugation in Biochemistry, New-York — London, 1959.
3. J. W. Williams, W. M. Saunders, J. S. Cicirelli, J. Phys. Chem., 58, 774, 854, 1954.
4. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, П. Н. Лавренко, Е. В. Корнеева, Высокомолек. соед., А15, 2110, 1973.
5. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; А9, 1249, 1967.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. Johnston, A. Ogston, Trans. Faraday Soc., 42, 789, 1946.
8. H. Fujita, J. Chem. Phys., 24, 1084, 1956; K. E. van Holde, J. Phys. Chem., 10, 1952, 1960.
9. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, 175, 396, 1967.
10. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., Б10, 491, 1968.