

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ
И ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИМЕРОВ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ**

М. П. Платонов, В. М. Беляев, С. Я. Френкель

Предложен простой метод определения средних молекулярных весов и полидисперсности полимеров на основании одной серии опытов по скоростной седиментации. Метод основан на математической обработке экспериментальной зависимости ординаты седиментограммы от времени при фиксированной координате. Показано, что значение полидисперсности может быть оценено непосредственно из экспериментальной кривой без расчета средних молекулярных весов.

Применение метода скоростной седиментации для определения средних молекулярных весов полимеров в значительной степени осложнено, в основном, громоздким пересчетом седиментационных диаграмм. В ряде случаев необходимо и достаточно определение полидисперсности образцов [1], характеризуемое отношениями M_w/M_n и M_z/M_w , в то время как сами значения M_n , M_w и M_z могут быть неизвестны.

В работе [2] предложен метод расчета этих отношений непосредственно из экспериментальных данных, который требует, однако, применения модельных функций.

Нами предлагается метод определения M_n , M_w , M_z , M_w/M_n и M_z/M_w на основании одной серии опытов по скоростной седиментации в оптимальных условиях, не требующий аппроксимации экспериментальной зависимости дифференциальной функции распределения по молекулярным весам $q_w(M)$ [1] модельными функциями. Под оптимальными условиями в данном случае подразумеваются опыты, в которых эффектом диффузии и гидростатического сжатия можно пренебречь. Еще лучше, если можно пренебречь также и концентрационными эффектами; однако, если они есть, можно исключить их с помощью стандартной экстраполяции к бесконечному разбавлению.

Поскольку связь между коэффициентом седиментации S и молекулярным весом описывается выражением

$$S = K_S \cdot M^{1-b}, \quad (1)$$

то

$$M_n = \frac{\int_0^\infty q_w(S) dS}{k_S^{1/(1-b)} \int_0^\infty q_w(S) S^{-1/(1-b)} dS} \quad (2)$$

$$M_w = \frac{\int_0^\infty q_w(S) S^{1/(1-b)} dS}{K_S^{1/(1-b)} \int_0^\infty q_w(S) dS} \quad (3)$$

$$M_z = \frac{\int_0^\infty q_w(S) S^{2/(1-b)} dS}{K_S^{1/(1-b)} \int_0^\infty q_w(S) S^{1/(1-b)} dS} \quad (4)$$

где $q_w(S)$ — дифференциальная функция распределения по S , связанная с функцией распределения по смещениям $q_w(x)$, угловой скоростью ω , временем t , координатой мениска (или дна) x_0 и текущей координатой x , с учетом эффекта секториального разбавления в случае седиментации (или секториального увеличения концентрации в случае обратной седиментации) соотношением

$$q_w(S) = q_w(x) \frac{x^3}{x_0^2} \omega^2 t \quad (5)$$

при

$$S = \frac{\ln x/x_0}{\omega^2} \frac{1}{t} \quad (6)$$

В работе [3] был предложен метод расчета $q_w(S)$, основанный на замене обычной «развертки» по x на развертку по t , при этом фиксируется некоторая абсцисса x_c (отвечающая условию минимума экспериментальных возмущений), а ордината $q_w(x_c)$, регистрируемая оптической системой, будет функцией t (рис. 1, a).

Нетрудно заметить, что в выражения (2) — (4) входит интеграл типа

$$\int_0^\infty q_w(S) S^p dS$$

при значениях p , соответствующих $-1/(1-b)$, 0 , $1/(1-b)$ и $2/(1-b)$. Подставив соответствующие значения $q_w(S)$ и S , можно получить

$$\int_0^\infty q_w(S) S^p dS = \frac{x_c^3}{x_0^2} \frac{\left(\ln \frac{x_c}{x_0}\right)^{p+1}}{\omega^{2p}} \frac{1}{p} \int_0^\infty q_w(x_c) d(t^{-p}), \quad (7)$$

причем при $p = 0$ рассматриваемый интеграл имеет вид

$$-\frac{x_c^3}{x_0^2} \ln \left(\frac{x_c}{x_0} \right) \int_{-\infty}^\infty q_w(x_c) d(\ln t)$$

С учетом уравнения (7) выражения (2) — (4) перепишутся в виде

$$M_n = A \frac{1}{1-b} \frac{\int_{-\infty}^\infty q_w(x_c) d(\ln t)}{\int_0^\infty q_w(x_c) d(t^{1/(1-b)})} \quad (8)$$

$$M_w = A(1-b) \frac{\int_0^\infty q_w(x_c) d(t^{-1/(1-b)})}{\int_{-\infty}^\infty q_w(x_c) d(\ln t)} \quad (9)$$

$$M_z = \frac{A}{2} \frac{\int_0^\infty q_w(x_c) d(t^{-2/(1-b)})}{\int_\infty^\infty q_w(x_c) d(t^{-2/(1-b)})}, \quad (10)$$

где

$$A = \left(\frac{\ln \frac{x_c}{x_0}}{\omega^2 K_S} \right)^{1/(1-b)}$$

Из выражений (8) — (10) непосредственно следует

$$\frac{M_w}{M_n} = (1-b)^2 \frac{\int_0^\infty q_w(x_c) d(t^{-1/(1-b)}) \int_0^\infty q_w(x_c) d(t^{1/(1-b)})}{\left[\int_0^\infty q_w(x_c) d(\ln t) \right]^2}, \quad (11)$$

$$\frac{M_z}{M_w} = \frac{1}{2(1-b)} \frac{\int_0^\infty q_w(x_c) d(t^{-2/(1-b)}) \int_0^\infty q_w(x_c) d(\ln t)}{\left[\int_0^\infty q_w(x_s) d(t^{-1/(1-b)}) \right]^2}. \quad (12)$$

В выражения (8)–(12) входят всего четыре значения интегралов, представляющих собой площади, ограничиваемые функцией $q_w(x_c)$ (рис. 1, б–д). Эти интегралы легко находятся прямым расчетом, поскольку опыт уже дает зависимость $q_w(x_c)$ от t (рис. 1, а). Следовательно, для численного расчета достаточно пользоваться таблицей вида

	1	2	3	4	5	6
$q_w(x_c)$	t	$\ln t$	$t^{\frac{1}{1-b}}$	$t^{-\frac{1}{1-b}}$	$t^{-\frac{2}{1-b}}$	

и построить зависимости $q_w(x_c) = \ln t$, $q_w(x_c) = t^{1/(1-b)}$, $q_w(x_c) = t^{-1/(1-b)}$, $q_w(x_c) = t^{-2/(1-b)}$.

Колонки 2–6 будут неизменными для данной системы полимер – растворитель.

Для значения $1-b=0,5$ (наиболее часто встречающийся случай для θ-растворителя) такое преобразование представлено на рис. 1. Значения каждого из четырех интегралов можно легко оценить, если воспользоваться любым методом определения площади (графическое интегрирование путем взвешивания площадей и т. д.). Масштаб по осям можно выбирать произвольно, но необходимо иметь в виду, что все площади должны быть определены в одних и тех же произвольно выбранных единицах. Если в качестве единичной площади выбрать заштрихованый прямоугольник на рис. 1, б, то заштрихованные площади на рис. 1, в–д будут соответствовать 200, 0,01 и 0,0002 ед. площади. Исходное значение интеграла есть отношение площади, ограниченной функцией $q_w(x_c)$, к заштрихованной площади, умноженное на 1, 200, 0,01 и 0,0002 для рис. 1, б–д соответственно.

Из уравнений (11) и (12) видно, что отношения M_w/M_n и M_z/M_w не должны зависеть от величины K_s , угловой скорости, координаты мениска (дна) и фиксированной координаты. Это обстоятельство облегчает контроль результатов, скажем, в двух независимых опытах.

Предлагаемый метод расчета M_w/M_n , M_w/M_n , M_z и M_z/M_w по данным одного опыта с разверткой по времени не трудоемкий и простой. Время удобно записать в минутах, при этом

$$A = \left(1,52 \cdot 10^{13} \frac{\ln x_c/x_0}{f^2 K_s} \right)^{1/(1-b)},$$

где f — число оборотов ротора, мин., величина K_s выражена в единицах сведенберга. Масштаб и абсциссу x_c следует выбирать такими, чтобы четко фиксировался хвост распределения.

В [4] приведены значения K_s и $(1-b)$ для константы седиментации, т. е. для бесконечно разбавленного раствора, которые могут отличаться от значений, полученных для конкретных концентраций. Они могут быть связаны с помощью следующего приема. На основании трех-четырех опытов с разверткой по времени (или координате) определяются интегральные кривые распределения по S_0 (рис. 2). С помощью графического фракционирования определяются молекулярные веса фракций (рис. 3) и для фиксированной

концентрации определяется зависимость $\lg S - \lg M$, т. е. значения K_s и $1-b$.

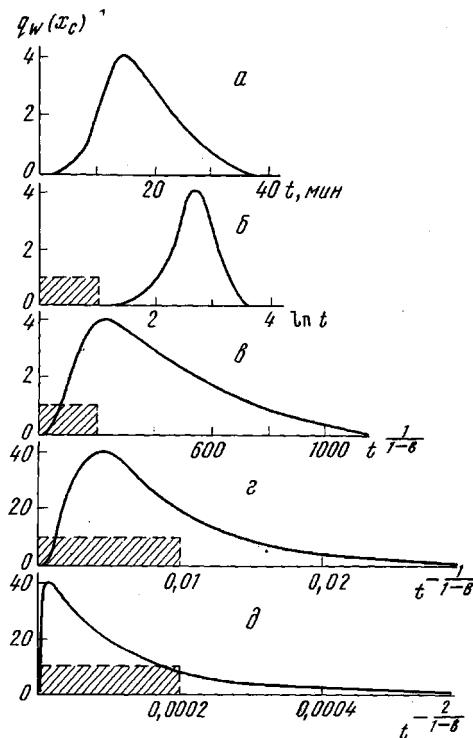


Рис. 1. Преобразование экспериментальной зависимости $\lg S - \lg M$, т. е. значения K_s и $1-b$.

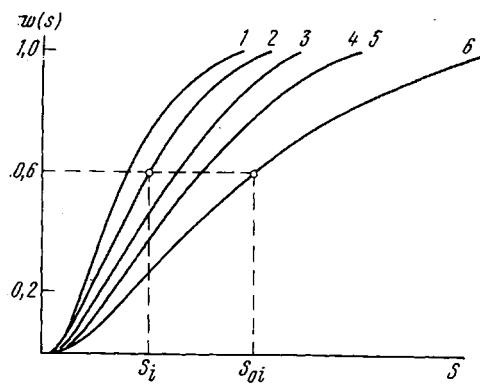


Рис. 2

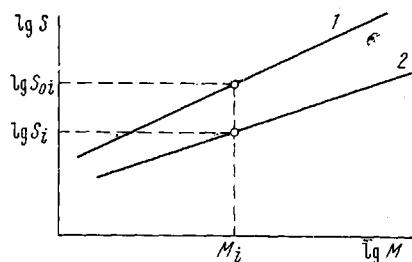


Рис. 3

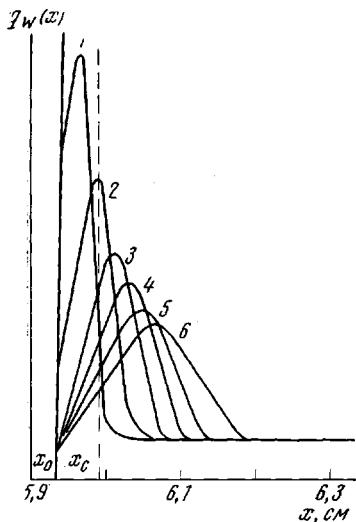


Рис. 4

Рис. 2. Интегральные кривые распределения по S для фиксированных концентраций (1—5) и для бесконечного разбавления (6)

Рис. 3. Зависимость $\lg S$ от $\lg M$ для бесконечно разбавленного раствора (1) и для раствора фиксированной концентрации (2)

Рис. 4. Серия седиментограмм для раствора полистирола в циклогексане при 35° , полученных через 4 (1), 9 (2), 14 (3), 19 (4), 24 (5) и 29 мин. (6)

В качестве примера оценки полидисперсности этим методом рассмотрим систему полистирол — циклогексан при 35° , для которой $1 - b = 0,5$ и концентрационным эффектом можно пренебречь [4]. Серия седиментограмм одного опыта, полученных в различные моменты времени вращения ротора, приведена на рис. 4 для $c = 3 \text{ мг/мл}$. В соответствии с рис. 1, а— ε проводим перестроение кривых рис. 4 для произвольно выбранного $x_c = 5,985 \text{ см}$. Согласно выражению (11) оцениваем значения интегралов

$$\int_0^{\infty} q_w(x_c) d(\ln t), \quad \int_0^{\infty} q_w(x_c) d(t^2) \quad \text{и} \quad \int_0^{\infty} q_w(x_c) d(t^{-2})$$

(рис. 1, б— ε) путем взвешивания соответствующих площадей и проводим расчет

$$\frac{M_w}{M_n} = 0,5^2 \frac{(1,25 \cdot 10^2 \cdot 0,368)(1,25 \cdot 10^{-2} \cdot 0,288)}{(0,137)^2} = 2,2$$

Рассчитанная полидисперсность обычным методом (пересчет распределения по x в распределение по S , нормировка, пересчет распределения по S в распределение по M , оценка M_w и M_n) составила $M_w/M_n = 200\,000/85\,000 = 2,3$. Оба метода оценки полидисперсности дают хорошее согласие, однако общепринятый метод расчета более трудоемкий, так как требует расчета всей кривой распределения по M .

Предлагаемый метод удобен при оценке полидисперсности фракций, качества фракционирования и для большого числа специальных случаев, когда не требуется

знания абсолютных значений средних молекулярных весов. При необходимости расчета средних молекулярных весов, кроме используемых значений интегралов, добавляется лишь коэффициент A , расчет которого не представляет труда.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
3 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
2. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., А10, 1440, 1968.
3. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., А13, 2626, 1971.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

УДК 541.64:535.51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ДИФФУЗОМЕТРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОХРОМАТИЧЕСКОГО СВЕТА РАЗЛИЧНЫХ ДЛИН ВОЛН

Г. А. Фомин

Предложен метод определения состава сополимеров, основанный на аддитивности инкрементов показателей преломления компонентов сополимера, в котором с целью повышения чувствительности и точности определения состава измерение инкрементов на поляризационном диффузометре Цветкова проводится в монохроматическом свете различных длин волн.

При исследовании физических свойств сополимеров одной из важных задач является определение их состава. Для определения состава сополимеров часто используют измерения инкремента показателя преломления v исследуемого сополимера и инкрементов v_1 и v_2 составляющих его компонентов 1 и 2 при помощи рефрактометра, а состав рассчитывают в предположении об аддитивности инкрементов v_1 и v_2 [1, 2], выражаемой соотношением

$$v = xv_1 + (1 - x)v_2, \quad (1)$$

где x — весовая доля компонента 1.

Но рефрактометрический метод может давать большие ошибки в определении состава при наличии в сополимере даже небольших количеств примеси, которая заметно отличается от сополимера по показателю преломления и поэтому существенно меняет общий инкремент [3].

Точность определения состава сополимеров значительно повышается, и вклад примеси в общий инкремент может быть учтен при использовании интерференционных схем диффузометров, что показано в [4] с использованием интерферометра Гуи, а в [5] — с использованием поляризационного диффузометра Цветкова [6].

В данной работе рассмотрена возможность дальнейшего увеличения точности таких измерений за счет использования монохроматического света различных длин волн. Применимость предложенной методики иллюстрируется результатами измерения состава ряда фракций, полученных из трех образцов привитого сополимера метилметакрилата и стирола (ММА — Ст).

Определение инкремента показателя преломления при помощи поляризационного диффузометра и учет влияния примеси. Поляризационный диффузометр позволяет с высокой точностью определять разность показателей преломления раствора n и растворителя n_s вплоть до весьма малых значений $\Delta n = n - n_s = (0,5 - 1,0) \cdot 10^{-5}$. Система интерференционных кривых $\delta(\tau)$, получаемых при помощи диффузометра, связана с распределением градиента показателя преломления $dn/d\tau$ по высоте кюветы τ [6]. Из теории поляризационного диффузометра следует, что площадь Q , заключенная под интерференционной кривой, для монодисперсного образца постоянна на протяжении опыта и равна

$$Q = \frac{\Delta nhab}{\lambda}, \quad (2)$$