

О РАСЧЕТЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЕСУ И СОСТАВУ ПО ДАННЫМ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

Н. М. Больбит

На основании анализа системы уравнений, описывающих изменения оптических параметров раствора сополимера в области седиментирующей границы, усовершенствован способ расчета композиционной неоднородности и распределения по молекулярным весам сополимеров по экспериментальным седиментационным диаграммам, снятым с помощью рефрактометрических и абсорбционных оптических схем. Показано, что считавшиеся ранее необходимыми при этом жесткие рефрактометрические и абсорбционные требования к изучаемой системе являются излишними.

Принцип определения функций композиционной неоднородности сополимеров посредством опытов по седиментации их растворов с одновременной регистрацией границы рефрактометрическими и абсорбционными оптическими схемами впервые сформулировал Френкель [1]. В работе [2] этот принцип был положен в основу метода определения полимолекулярности и распределения по составу сополимеров; проведен анализ системы уравнений, описывающих седиментацию сополимера, одна из компонент которого не поглощает свет в УФ-области. С помощью метода последовательных приближений эта система была решена в конкретном случае седиментации раствора блок-сополимера бутадиена со стиролом в смеси октан – циклогексан и получены искомые функции распределения. Однако нам представляется, что авторы излишне усложнили задачу расчета этих функций по данным эксперимента, введя при этом необязательные рефрактометрические и абсорбционные ограничения на выбор системы сополимер – растворитель, только сужающие возможности метода.

Напомним вкратце основные соотношения для показателя преломления n и показателя поглощения УФ-света γ и их градиентов dn/dS , $d\gamma/dS$ в области седиментирующей границы сополимера

$$dn/dS = (\partial n/\partial c)_a (dc/dS) + (\partial n/\partial \alpha)_c (d\alpha/dS) \quad (1)$$

$$d\gamma/dS = (\partial \gamma/\partial c)_a (dc/dS) + (\partial \gamma/\partial \alpha)_c (d\alpha/dS), \quad (2)$$

где $c(S)$ – общая концентрация, $\alpha(S)$ – состав сополимера в точке кюветы на расстоянии x от оси вращения в терминах коэффициента седиментации S , причем $\alpha = c_1/c$, где $c_1(S)$ – концентрация компонента 1. Функции dn/dS и $d\gamma/dS$ получены из седиментационных диаграмм с учетом эффектов гидростатического сжатия, секториального разбавления, а также диффузионных и концентрационных эффектов [3]. Искомыми являются функции $q_w(S) = dc/dS$, $\alpha(S)$, $q_w(\alpha) = q_w(S) (d\alpha/dS)^{-1}$.

Как и в [2], используем справедливые в первом приближении соотношения

$$n = n_0 + \bar{v}c [\alpha(n_1 - n_2) + (n_2 - n_0)] \quad (3)$$

$$\gamma = K\gamma_1 c_1 + K\gamma_2 (1 - \alpha)c, \quad (4)$$

где n_1 , n_2 , n_0 – показатели преломления гомополимеров 1 и 2 и растворителя; γ_1 , γ_2 , γ_0 – их показатели поглощения ($\gamma_0 = 0$); \bar{v} – удельный парциальный объем сополимера, K – коэффициент пропорциональности.

Авторы работы [2] считают, что возможно получить решение системы уравнений (1) – (2) при соблюдении соотношений (3) – (4) только в частных случаях, когда показатель поглощения УФ-света одного из компонентов сополимера значительно больше, чем другого, т. е. $\gamma_1 \gg \gamma_2$. Одновременно должны иметь место определенные соотношения между n_1 , n_2 , n_0 , а именно: 1) $n_1 - n_2 \ll n_2 - n_0$, тогда уравнение (1) значительно упрощается, однако это условие слишком сильное, чтобы считать его реальным; 2) $n_1 - n_2 < n_2 - n_0$ и тогда приходится проводить расчет по методу последовательных приближений.

Покажем, что все приведенные выше условия не являются необходимыми, и расчет ведется в одну стадию при любых соотношениях между γ_1 и γ_2 , а также между n_1 , n_2 , n_0 . Поступим следующим образом. Из выражения (3) получим коэффициенты в уравнении (1)

$$(\partial n/\partial c)_a = \bar{v}\alpha(n_1 - n_2) + \bar{v}(n_2 - n_0)$$

$$(\partial n/\partial \alpha)_c = \bar{v}c(n_1 - n_2)$$

Таким образом

$$dn/dS = [\bar{v}(n_1 - n_2)\alpha + \bar{v}(n_2 - n_0)](dc/dS) + \bar{v}(n_1 - n_2)c(d\alpha/dS) \quad (5)$$

Нетрудно убедиться, что подстановка $\alpha = c_1/c$ в уравнение (5) дает

$$dn/dS = \bar{v}(n_2 - n_0)(dc/dS) + \bar{v}(n_1 - n_2)(dc_1/dS) \quad (6)$$

С помощью соотношения (4) получим уравнение для $d\gamma/dS$.

$$d\gamma/dS = K\gamma_2(dc/dS) + K(\gamma_1 - \gamma_2)(dc_1/dS). \quad (7)$$

Решение системы уравнений (6) – (7) относительно dc/dS , dc_1/dS будет следующим:

$$dc/dS = \frac{K(\gamma_1 - \gamma_2)(dn/dS) - \bar{v}(n_1 - n_2)(d\gamma/dS)}{\bar{v}(n_2 - n_0)K(\gamma_1 - \gamma_2) - \bar{v}(n_1 - n_2)K\gamma_2} \quad (8)$$

$$dc_1/dS = \frac{\bar{v}(n_2 - n_0)(d\gamma/dS) - K\gamma_2(dn/dS)}{\bar{v}(n_2 - n_0)K(\gamma_1 - \gamma_2) - \bar{v}(n_1 - n_2)K\gamma_2}. \quad (9)$$

Введем обозначения

$$\gamma^* = \frac{\gamma}{K(\gamma_1 - \gamma_2)}, \quad n^* = \frac{n}{\bar{v}(n_1 - n_2)}, \quad \beta = \frac{n_2 - n_0}{n_1 - n_2}, \quad \delta = \frac{\gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2}$$

Тогда

$$dc/dS = \frac{(dn^*/dS) - (d\gamma^*/dS)}{\beta - \delta} \quad (10)$$

$$dc_1/dS = \frac{\beta(d\gamma^*/dS) - \delta(dn^*/dS)}{\beta - \delta} \quad (11)$$

Уравнения (10), (11) демонстрируют простоту расчета необходимых функций $g_w(S)$, $\alpha(S)$, тем более что при обработке седиментационных диаграмм с использованием экстраполяционных методов Гостинга и Гралена [3] одновременно определяют интегральные и дифференциальные зависимости $n(S)$, $\gamma(S)$ и dn/dS , $d\gamma/dS$.

Тот факт, что рефрактометрические ограничения, выдвинутые в [2], очевидным образом снимаются, уже существенно расширяет набор сополимеров, доступных изучению настоящим методом по вполне понятным соображениям: ведь растворитель должен удовлетворять еще двум не требующим пояснения экспериментальным условиям $\gamma_0=0$ и $\rho_0\bar{v}<1$. Еще более расширяет возможности метода снятие жесткого абсорбционного ограничения $\gamma_1 \gg \gamma_2$. В принципе метод становится пригодным для анализа сополимера в практически важном случае $\gamma_1=\gamma_2$, когда хромоформные группы компонентов сополимера одинаковы. Разумеется, при этом необходимо, чтобы $n_1 \neq n_2$.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 8, 1657, 1966.
2. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., A14, 714, 1972.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.