

УДК 541(64+24)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ*B. A. Гречановский*

Получено общее уравнение для разрешающей силы ультрацентрифуги в зависимости от концентрации, молекулярной массы и гидродинамических свойств макромолекул исследуемого полимера в данном растворителе. С учетом выбора оптимальных концентрационных и временных условий седиментационных опытов предложен новый метод расчета ММР полимеров, не требующий экстраполяции данных к бесконечному разбавлению.

Метод седиментации является единственным абсолютным методом, позволяющим получить полную кривую ММР полимеров. Однако точная количественная интерпретация экспериментальных данных седиментационных опытов до настоящего времени вызывает затруднения. Ранее нами были рассмотрены различные подходы к расчету ММР полимеров по данным скоростного ультрацентрифугирования, учитывающие влияние концентрационных эффектов [1–3]. В данной работе получено общее уравнение для разрешающей силы ультрацентрифуги и предложен метод расчета ММР полимеров, не требующий экстраполяции данных к бесконечному разбавлению.

Расчет ММР полимеров основан на зависимости константы седиментации от молекулярной массы. Теоретически обоснованное уравнение, связывающее эти величины, существует только для гипотетического случая бесконечного разбавления, в частности для макромолекул, гидродинамическое поведение которых в растворе описывается моделью статистического клубка, справедливо следующее соотношение:

$$S_0 = K_{S_0} M^{1/2}, \quad (1)$$

где S_0 — константа седиментации при бесконечном разбавлении, K_{S_0} — постоянная.

На практике для определения ММР применяют прием экстраполяции данных к бесконечному разбавлению или используют приближенное соотношение (2). Недостатком экстраполяционных приемов является отсутствие теоретической основы, а также трудоемкость и недостаточная точность

$$S_c = K_{S_c} M^{a(c)}, \quad (2)$$

где S_c — коэффициент седиментации при данной концентрации, функция $a(c)$ характеризует разрешающую силу ультрацентрифуги и существенно зависит от термодинамических и гидродинамических свойств исследуемой системы полимер — растворитель. При данной концентрации функция $a(c)$ может считаться постоянной только в достаточно узком интервале ММ, соответственно использование уравнения (2) оправдано лишь для полимеров со сравнительно узким ММР [4]. Для нахождения общего вида функции $a(c)$ воспользуемся уравнением зависимости коэффициента седимен-

тации от концентрации

$$S_c = \frac{S_0}{1+k' S_0 c}, \quad (3)$$

где коэффициент концентрационной зависимости k' – величина, постоянная для θ -систем полимер – растворитель [1]; связь между k' и гидродинамическими параметрами, а также экспериментальные данные приводятся в Приложении.

По определению

$$a(c) = \frac{\partial \lg S_c}{\partial \lg M} \quad (4)$$

Логарифмируя и дифференцируя уравнение (3) при условии $c=\text{const}$, получаем

$$a(c) = \frac{\partial \lg S_0}{\partial \lg M} - \frac{k' c \frac{\partial S_0}{\partial \lg M}}{1+k' c S_0} \quad (4a)$$

Выполнив в этом уравнении дифференцирование с учетом уравнения (1), после простейших преобразований получаем окончательно

$$a(c) = \frac{1}{2(1+k' S_0 c)} \quad (4b)$$

Используя полученный результат, можно записать основное уравнение для расчета функции MMP, $q_w(M)$ по данным скорости седиментации

$$q_w(M) = \frac{S_c}{2M(1+k' S_0 c)} q_w(S_c), \quad (5)$$

где $q_w(S_c)$ – функция распределения по скорости седиментации при данной концентрации. Выражая в этом уравнении коэффициент перед функцией $q_w(S_c)$ через S_c с помощью уравнения (3), получаем уравнение для расчета функции MMP по экспериментальным значениям S_c и $q_w(S_c)$

$$q_w(M) = \frac{S_c}{2M} (1 - k' S_c c) q_w(S_c) \quad (5a)$$

Так как в соотношении (5a) учитывается изменение разрешающей силы вдоль направления градиента концентрации, данное уравнение с учетом стандартных поправок на секториальное разбавление и гидростатическое сжатие может быть использовано для расчета MMP по данным, полученным при конечных концентрациях, без экстраполяции их к бесконечному разбавлению. Заметим, что коэффициент перед функцией $q_w(S_c)$ для данной системы полимер – растворитель при фиксированной концентрации является величиной постоянной и может быть предварительно протабулирован для упрощения расчетов функций MMP.

Для нахождения точной функции MMP исследуемого полимера необходимо получить функцию $q_w(S_c)$ в условиях, исключающих влияние побочных факторов диффузии и автосжатия на форму седиментограмм. Для определения таких условий рассмотрим искажение седиментограмм за счет эффектов диффузии и автосжатия. При этом воспользуемся выведенным ранее уравнением расширяющейся границы в процессе седиментации полимера с узким MMP [2]. В проводимом ниже анализе роль функции $q_w(S_c)$ играет дисперсия ξ^2 (или ширина) седиментограмм. Тогда имеем

$$\frac{\xi^2}{2t} = \frac{D + \frac{1}{2} w^2 \sigma^2 x_m^2 t}{\left(1 + \frac{\varphi x_0 w^2 \Delta S}{2D^{1/2}} t^{1/2} \right)^2} \quad (6)$$

тогда $\bar{\sigma}^2$ — дисперсия, обусловленная полидисперсностью исследуемого полимера, D — коэффициент диффузии; ω — угловая скорость вращения ротора; t — время седиментации от момента формирования границы полимер — растворитель; x_0 и x_m — координаты мениска и положения границы соответственно; $\varphi=0,64$; $\Delta S=S_0-S_c$. Математический анализ уравнения (6) показывает, что в определенном интервале времен опыта уравнение (6) может быть заменено простым уравнением (6а), в котором экспериментально измеряемое значение ξ^2 непосредственно связано с искомым значением $\bar{\sigma}^2$,

$$\xi^2 = \omega^4 \bar{\sigma}^2 x_m^2 t^2 \quad (6a)$$

Данное уравнение справедливо в интервале времен, определяемом неравенством

$$t_D \ll t \ll t_c$$

$$\frac{2D}{\omega^4 x_m^2 \bar{\sigma}^2} \ll t \ll \frac{2,5D}{\omega^4 x_0^2 (k' c S_0 S_c)^2} \quad (7)$$

Левая часть этого неравенства отражает известный временной критерий Бреслера — Френкеля, физический смысл которого состоит в том, что, начиная с времен $t \gg t_D$, можно пренебречь диффузионным расширением седиментограмм по сравнению с полидисперсностью [5]. Физический смысл правой части неравенства, которая вытекает из условия

$$\frac{\varphi x_0 \omega^2 \Delta S}{2D^{1/2}} t^{1/2} \ll 1, \quad (8)$$

состоит в том, что с увеличением концентрации полимера в растворе происходит искажение седиментограмм за счет эффекта автосжатия; экспериментально это выражается в том, что при увеличении концентрации быстро уменьшается период времени, соответствующий свободной седиментации макромолекул, при которой возмущающим эффектом автосжатия можно еще пренебречь.

Несколько реальным является выполнение неравенства (7), можно видеть на примере системы цис-полиизопрен — θ -растворитель ($k'=0,088 \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ для дл^3 , $\omega=46\,000 \text{ об/мин}$); для образца, имеющего характеристики: $S_0=10 \text{ см}^2$, $\sigma=0,5 \text{ S}_{\text{ макс}}$, $D=5,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, концентрационно-временные параметры приведены ниже.

$c, \text{вес. \%}$	0,1	0,2	0,3
$t_c \cdot 10^{-3}, \text{сек.}$	6,5	1,6	0,7
$10t_D \cdot 10^{-3}, \text{сек.}$	1,6	1,6	1,6

Как видно из приведенных расчетов, в данном случае неравенство (7) выполняется в широком временном интервале лишь тогда, когда концентрация полимера немногим превышает $\sim 0,1\%$. При концентрации 0,2% это условие еще выполняется, но уже в очень узком временном интервале; при дальнейшем увеличении концентрации экспериментальные диаграммы оказываются зауженными, начиная с наименьшего экспериментально доступного времени опыта. Обработка диаграмм, полученных в таких условиях, возможна, например, с использованием компенсации эффектов диффузии и автосжатия [2].

Проведенный анализ относится к полимерам с узким ММР, при переходе к полидисперсным полимерам рамки неравенства (7) расширяются за счет уменьшения коэффициента k' и использования средневесового значения D_w . Точные рамки временного интервала для полидисперсных полимеров указать трудно, но оценка с помощью неравенства (7) всегда необходима, чтобы избежать той области концентраций, где форма седиментограмм не отражает истинной полидисперсности исследуемых поли-

меров, а определяется просто концентрационными и диффузионными эффектами.

В заключение отметим, что проведенные расчеты, в частности соотношения (5) и (7), основаны на самых общих предположениях относительно гидродинамического взаимодействия полимерных клубков в растворе. Единственным требованием при этом является линейность концентрационной зависимости скорости седиментации, т. е. выполнение уравнения (3), в котором значение k' не зависит от молекулярной массы (см. Приложение). Для идеальных и псевдоидеальных систем полимер — растворитель это условие всегда может быть выполнено выбором соответствующей рабочей области концентраций.

Разработанный в настоящей работе способ расчета ММР полимеров по данным скорости седиментации без экстраполяции данных к бесконечному разбавлению предполагает предварительное изучение гидродинамического поведения макромолекул в данном растворителе. При этом для расчета ММР требуется знание зависимости $S_0=f(M)$ и параметра $\partial(1/S)/\partial c$, с помощью которого могут быть рассчитаны концентрационно-временные условия проведения опытов по седиментации. Знание вида зависимости $S_c=f(M)$ в принципе не требуется.

Все выше изложенное относится к данным, получаемым в θ -условиях или во всяком случае, когда $S_0 \propto M^{1/2}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Проведенные выше расчеты показывают, что интерпретация данных седиментационных опытов существенным образом базируется на знании гидродинамических параметров исследуемых полимеров в выбранном растворителе. Использование θ -растворителей (индивидуальных или смешанных, удовлетворяющих определенным условиям совместимости) всегда повышает разрешающую силу ультрацентрифуги, поэтому особый интерес представляет рассмотрение θ -систем полимер — растворитель. Характер концентрационной зависимости скорости седиментации в θ -растворителях определяется коэффициентом k' , равным $\frac{\partial(1/S)}{\partial c}$. Ранее было показано, что

при седиментации индивидуальных макромолекул существует следующая взаимосвязь между гидродинамическими параметрами и коэффициентом концентрационной зависимости k' [1, 6]

$$k' = \partial(1/S)/\partial c = \text{const} [\eta]/S_0, \quad (9)$$

где константа определяется особенностями строения молекулярного клубка данного полимер-гомологического ряда в данном растворителе.

Учитывая зависимость гидродинамических констант макромолекул от их размеров ($[\eta] \sim (\bar{r}^2)^{3/2}/M$ и $S_0 \sim M/(\bar{r}^2)^{1/2}$), уравнение (9) можно переписать в виде

$$k' = \text{const}' (\bar{r}^2/M)^2, \quad (9a)$$

где \bar{r}^2 — средний квадрат радиуса инерции макромолекул.

В результате систематического изучения свойств разбавленных растворов различных эластомеров был накоплен большой экспериментальный материал по гидродинамическим параметрам ряда θ -систем полимер — растворитель. Исследованы следующие системы, в которых для макромолекул характерно состояние, близкое к модели статистического клубка [1—4, 6]:

1) цис-полиизобутадиен, смесь гексан — гептан (1:1), $\theta=5^\circ$; 2) цис-полиизопрен, смесь гексан — изопропанол (3:1), $\theta=24^\circ$; 3) статистический сополимер бутадиена со стиролом (16 мол. % стирола) — n -октан, $\theta=21^\circ$; 4) сополимер бутадиена с акрилнитрилом (20 мол. % акрилнитрила), смесь циклогексан — метилэтилкетон (53:47), $\theta=22^\circ$; 5) бутилкаучук, смесь гексан — метилэтилкетон (61:39), $\theta=8^\circ$; 6) сополимер этилена с пропиленом (60 мол. % этилена), смесь гексан — метилэтилкетон (71:29), $\theta=22^\circ$.

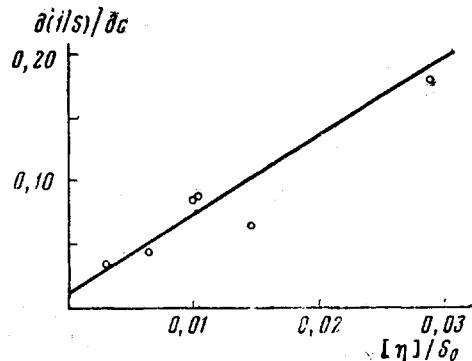
Результаты этих исследований обобщены на рисунке. Каждая точка на приведенном графике соответствует одной из перечисленных выше систем полимер — растворитель и получена в результате использования уравнений $S_0=f_1(M)$ и $[\eta]=f_2(M)$ и усредненных значений $\partial(1/S)/\partial c$, найденных при изучении ряда (не менее 6) гомогенных фракций. Как видно из рисунка, экспериментальные данные

удовлетворительно описываются линейной зависимостью в соответствии с уравнением (9) и (9 а), из которых следует, что полимеры, имеющие большие «удельные размеры», \bar{r}^2/M , характеризуются сильной концентрационной зависимостью константы седиментации, что сужает рамки концентрационно-временных условий седиментационных опытов (уравнение (7), (8)) и затрудняет интерпретацию данных по скоростному ультрацентрифугированию этих полимеров.

В качестве примера можно привести следующую оценку, выполненную с использованием уравнений (4), (7) и (8). Для полимеров, имеющих $\frac{\partial c}{\partial(1/S)} \geq 0,02$,

интерпретируемые седиментограммы могут быть получены лишь при концентрации $<0,1\%$ ($<1 \text{ мг/мл}$). Это в свою очередь означает, что в опытах по определению MMP при работе с оптикой Филлпота — Свенссона для большинства таких систем полимер — растворитель необходимо применение ячеек с длиной оптического пути не менее 30 мм, так как только в этом случае возможно получение удовлетворительных по качеству седиментограмм.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева



Взаимосвязь между гидродинамическими параметрами макромолекул и характером концентрационной зависимости для θ -систем полимер — растворитель

Поступила в редакцию
29 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, 153, 1122, 1963.
2. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., Б10, 491, 1968.
3. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., Б10, 626, 1968.
4. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мосеевичкий, А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., 5, 1042, 1963.
5. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. эксперим. и теорет. физики, 28, 1502, 1953.
6. I. Ya. Poddubnyi, V. A. Grechanovskii, A. V. Podalinskii, J. Polymer Sci., C 16, 3109, 1968.