

10. M. Wales, S. J. Rehfeld, *J. Polymer Sci.*, 62, 179, 1962.
 11. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Деп. ОНИИТЭХим, г. Черкассы, № 596/75, 1975.
 12. R. L. Baldwin, K. E. van Holde, *Fortschr. Hochpol.-Forsch.*, 1, 451, 1960.
 13. S. Imai, *J. Chem. Phys.*, 50, 1141, 1969; 52, 4212, 1970.
 14. В. С. Сказка, В. М. Ямщикова, Высокомолек. соед., A15, 213, 1973.
 15. Е. Д. Молодцова, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соед., A16, 1163, 1974.
 16. J. E. Blair, J. W. Williams, *J. Phys. Chem.*, 68, 161, 1964.
 17. M. Dishon, M. Stroot, G. H. Weiss, D. Yphantis, *J. Polymer Sci.*, 9, A-2, 939, 1971.
-

УДК 541(64+24)+18.041.5

**УЧЕТ ДИФФУЗИОННОГО УШИРЕНИЯ КРИВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ
ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ СЕДИМЕНТАЦИИ ПО ОДНОМУ СНИМКУ
ПРИ ПОМОЩИ МОДЕЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ**

И. К. Некрасов, А. М. Кулакова

Используя теорию Фудзиты, предложено учитывать диффузионное уширение дифференциальных кривых распределения по коэффициентам седimentации $q^*(S^*, t)$ или интегральных $Q^*(S^*, t)$ (t — время) по одному снимку при помощи трех модельных функций: Гаусса, функции на основе обобщенного распределения Шульца и функции на основе распределения Бизли. Получены выражения для $q(s)$ и $s=S_{t=\infty}$. Расчет по которым для первых двух случаев приводят к хорошему (2–3%) совпадению с экстраполяционными кривыми независимо от аналитического вида модельной функции. При полном несоответствии модели с распределением $q^*(S^*, t)$ (третий случай) рассчитанные кривые заметно отличаются от экстраполяционных распределений.

Для не слишком высокомолекулярных и не слишком полидисперсных полимеров имеет значение расширение границы в процессе седиментации из-за диффузии. Учет диффузионного расширения границы осуществляется обычно графической экстраполяцией какущихся дифференциального $q^*(S^*, t)$ или интегрального $Q^*(S^*, t)$ распределений к бесконечному времени ($t=\infty$) [1]. При этом получаются истинные распределения $q(s)$ и $Q(s)$, причем $s=S_{t=\infty}$. Этот способ трудоемок и неудобен из-за трудностей, возникающих при необходимости сохранения «мелких» особенностей кривых: небольших или слабо разрешимых максимумов и т. д., и невозможности (или бесполезности) применения ЭВМ для ускорения расчетов.

Одним из нас предложен метод учета диффузионного расширения границы по одному снимку [2] на основе теории Фудзиты [3], свободный от этих недостатков. Теория Фудзиты [3] приводит к следующему уравнению расширяющейся границы:

$$q^*(S^*, t) = q(s) - \frac{1}{4\tau} \frac{d}{ds} \left[\frac{q(s)}{s^2} - \frac{q'(s)}{s} \right] - \dots \quad (1)$$

$$\tau = \omega^2 r_0^2 t / 4K \quad (1a)$$

$$SD = K = \text{const} \quad (1b)$$

$$q^*(S^*, t) = \omega^2 r_0 t q(x), \quad r - r_0 = x, \quad x = S \omega^2 r_0 t \quad (1b)$$

В этих формулах ω — угловая скорость вращения ротора центрифуги, r , r_0 — расстояния от центра вращения соответственно до произвольной точки в кювете и до мениска, D — коэффициент диффузии фракции, характеризующейся коэффициентом седиментации s , $q(x)$ — распределение смещений, фиксируемое оптической системой Филпота — Свенссона.

Аналогичное соотношение справедливо для распределений $Q^*(S^*, t)$ [3]; в этом случае при постоянном Q^* зависимость коэффициентов седиментации от времени также

$$S^* = a_0 + a_1 / \tau + \dots \quad (2)$$

$$a_0 = s \quad a_1 = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{s^2} - \frac{q'(s)}{sq(s)} \right] \quad (2a)$$

Для гауссовой функции

$$q(s) = \frac{1}{p \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ - \frac{(s-s_m)^2}{2p^2} \right\} \quad (3)$$

получим следующее выражение для a_1 :

$$a_1 = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{s^2} + \frac{s-s_m}{sp^2} \right) \quad (4)$$

Основная идея учета диффузионного расширения границы по одному снимку [2] заключается в замене распределения $q^*(S^*, t)$, характеризующегося средним коэффициентом седиментации \bar{S}^* и дисперсией p^*

$$(p^*)^2 = \int_0^\infty (S^* - \bar{S}^*)^2 q^*(S^*, t) dS^* / \int_0^\infty q^*(S^*, t) dS^* \quad (5)$$

на эквивалентное гауссово распределение с параметрами $s_m = \bar{S}^*$ и $p = p^*$. В этом случае уравнение (2) с учетом (4) видоизменяется

$$S^* = s + \frac{1}{4\tau} \left[\frac{1}{s^2} + \frac{s-\bar{S}^*}{s(p^*)^2} \right] \quad (6)$$

Однако практическое применение соотношения (6) ограничено, при $s < 1$ ед. седиментации, уравнение (6) не во всех случаях имеет положительные действительные корни. Дело в том, что гауссова функция не удовлетворяет, строго говоря, одному из условий теории $q(s)|_{r=r_0}=q'(s)|_{r=r_0}=0$, поскольку ее ветви лишь приближаются к оси абсцисс, но никогда ее не пересекают. Используя уравнение (1) и функцию (3), получаем соотношение без ограничений в применении к конкретным системам

$$q(s) = q^*(S^*, t) / \left\{ 1 - \frac{1}{4ts} \left[\frac{1}{(p^*)^2} - \frac{1}{s^2} - \left(\frac{s-\bar{S}^*}{(p^*)^2} + \frac{1}{s} \right)^2 \right] \right\} \quad (7)$$

Оно получено подстановкой модельной функции (3) во второй член правой части уравнения (1). В реальных случаях поправка на диффузию сравнительно невелика (10–30%), и этот член носит поправочный характер. Если модельная функция содержит экспоненту, то можно в правой части уравнения (1) функцию $q(s)$ вынести за скобку. Как видно из соотношений (7), речь идет не о замене реального распределения модельной функцией, а о законе деформации этого распределения (значительный смысл формулы (7)).

Известно [1, 4], какое большое значение при обсуждении проблем ММР имеет обобщенное распределение Шульца

$$q(M) \sim M^{k+\nu} e^{-\alpha M}, \quad (8)$$

где k и α – параметры распределения. Теория Фудзиты [3] рассматривает седиментацию полидисперсного полимера в прямоугольной ячейке при отсутствии зависимости $s(c)$. Ввиду этого можно перейти от функции (8) к распределениям $q(s)$, используя принцип однозначного соответствия

$$q(s) ds = q(M) dM$$

и соотношение $s = K_s M^\nu$, получаем

$$q(s) \sim s^{(2-\nu+k)/\nu} \exp \left\{ -\alpha \left(\frac{s}{K_s} \right)^{1/\nu} \right\} \quad (9)$$

Здесь, как и в уравнении (8), отброшены нормировочные множители: они довольно громоздки и не нужны в дальнейших выводах.

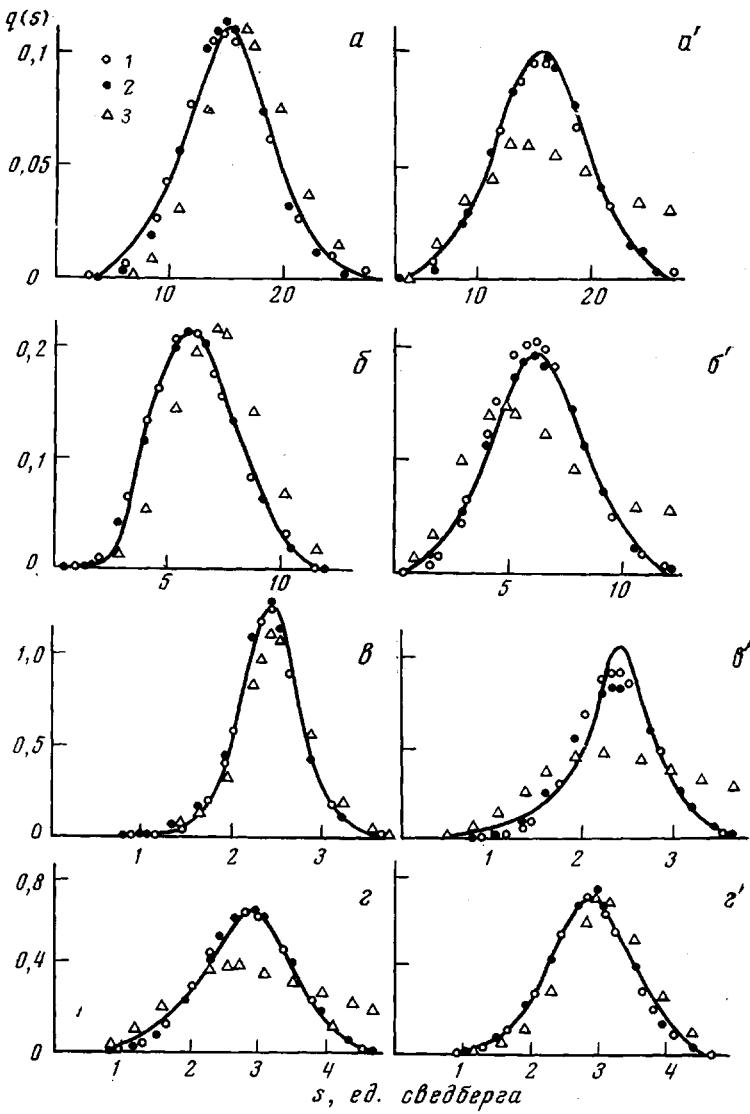
Поступая далее аналогично предыдущему случаю, получаем формулы для учета диффузионного уширения кривых $q^*(S^*, t)$ при помощи распределения Шульца

$$S^* = s + \frac{1}{4\tau s^2} \left(2 - \frac{1-s^{1/\nu} m_0/m_{1/\nu}}{\gamma A} \right); \quad A = \frac{m_{2/\nu} m_0}{(m_{1/\nu})^2} - 1 \quad (10)$$

$$q(s) = q^*(S^*, t) / \left\{ 1 + \frac{1}{4\tau s^3 \gamma} \left\langle \gamma \left[\left(4 - \frac{b(s)}{\gamma A} \right) \left(1 - \frac{b(s)}{\gamma A} \right) + 2 \right] - \frac{1-b(s)}{\gamma A} \right\rangle \right\} \quad (11)$$

$$b(s) = 1 - s^{1/\nu} m_0/m_{1/\nu}$$

В этих выражениях m_β – момент порядка β -распределения $q(s)$. Поскольку вначале функция $q(s)$ неизвестна, вычисляются моменты m_β кривой $q^*(S^*, t)$ и по соотношениям (10), (11) находится распределение $q'(s)$, затем процедуру можно повторять до тех пор, пока не будет получено распределение $q(s)$.



Сопоставление экстраполяционных распределений $q(s)$ (сплошная линия) с распределениями, вычисленными по одному снимку на основе модельных функций – Гаусса (1), на основе распределения Шульца (2) и Бизли (3) для образцов [5]: ПС-1, $c=0,3016$, $t=3287$ (a); ПС-2, $c=0,713$, $t=5670$ (b); ПФИА-5, $c=0,11$, $t=7320$ (c); ПФИА-5, $c=0,055$ $\text{г}/\text{дл}$, $t=4953$ сек. в ДМФ – 0,25% LiCl (e); $a'-e'$ – сопоставление кажущихся распределений $q^*(S^*, t)$ (сплошная линия) с модельными функциями [5]

Используя в качестве модельной кривой распределение Бизли [4]

$$q(s) = s^{2\beta-1} F(s)^{(2A-m-\beta/m_0)/A-m-\beta/m_0}; \quad A = 2 \left(\frac{m-\beta}{m_0} - \frac{m_0}{m_\beta} \right); \\ F(s) = \left[1 + \left(A - \frac{m-\beta}{m_0} \right) s^\beta \right]^{-1} \quad (12)$$

и поступая аналогично предыдущим случаям, получаем

$$q(s) = q^*(S^*, t) / \left\{ 1 + \frac{1}{4\pi\gamma^2 s^3} \left[2(1-\gamma)(2-3\gamma) - 5(1-\gamma) \left(2A - \frac{m-\beta}{m_0} \right) s^\beta F(s) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(2A - \frac{m-\beta}{m_0} \right) \left(3A - 2 \frac{m-\beta}{m_0} \right) s^{2\beta} F^2(s) \right] \right\} \quad (13)$$

На рисунке для ряда образцов проведено сопоставление экстраполяционных распределений $q(s)$ с распределениями, вычисленными по одному снимку по формулам (7), (11), (13). Расчеты на основе функций Шульца и Гаусса во всех случаях привели к хорошему согласию между рассчитанными и экстраполяционными кривыми $q(s)$, хотя совпадение между модельными распределениями и кривой $q^*(S^*, t)$ наблюдалось лишь в отдельных случаях. Наконец, когда модель (функция на основе распределения Бизли) не имела ничего общего с распределением $q^*(S^*, t)$, наблюдались заметные искажения формы рассчитанных кривых $q(s)$, хотя обращает на себя внимание тот факт, что разница между кривыми $q(s)$ гораздо меньше, чем между распределениями $q^*(S^*, t)$.

Таким образом, можно уточнить ранее высказанную мысль [2, 6] о том, что при учете диффузии по одному снимку несоответствие между модельной и реальной кривой $q^*(S^*, t)$ не играет роли. Да, действительно это несоответствие несущественно, если различия между $q^*(S^*, t)$ и моделью сравнительно невелики, однако при полном «отрыве» модели от реального распределения $q^*(S^*, t)$ учет диффузии по одному снимку приводит к искажению формы кривых $q(s)$. Разумеется, в реальных ситуациях вид седиментограмм, характер процесса получения полимера и пр. должны подсказывать тип модельной функции, которая даст возможность учсть диффузионное уширение распределений $q(s)$.

В заключение несколько замечаний. Формулы для $q(s)$ (7), (11), (13) обладают некоторыми преимуществами по сравнению с формулами для s (6), (10): лучше совпадение и отсутствие особенностей вначале распределений (малые s), проще алгоритм и быстрее расчет на ЭВМ и, наконец, последнее по порядку, но не по важности распределения $q^*(S^*, t)$ с заметным содержанием низкомолекулярных фракций (не отрывающиеся от мениска) можно исправлять на диффузию только при помощи уравнений (7), (11), (13) [6].

При расчетах, выполненных на ЭВМ «Нацири-К», использованы значения K , приведенные в работе [5].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
7 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 421.
2. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А14, 2252, 1972; А17, 439, 1975.
3. H. Fujita, Biopolymers, 7, 59, 1969.
4. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965, стр. 39.
5. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Н. П. Никитина, Высокомолек. соед., А18, 778, 1976.
6. И. К. Некрасов, С. А. Овсянникова, ВИНИТИ, Деп. № 594-75, 1975.

УДК 541.64+543.544

О ЕДИНОМ МЕХАНИЗМЕ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ПОРИСТЫХ СОРБЕНТАХ

М. Б. Тениников, П. П. Нефедов, М. А. Лазарева, С. Я. Френкель

На основе изучения элюционного поведения полимеромологов стирола на колонках с силикагелем при разных составах элюента и разных температурах, а также анализа теории адсорбции индивидуальных макромолекул выдвинута и экспериментально обоснована концепция о едином механизме адсорбционной и эксклюзионной жидкостной хроматографии полимеров на пористых сорбентах, согласно которой межфазное распределение макромолекул в условиях динамической сорбции определяется только степенью энергетического взаимодействия звеньев полимерной цепи с матрицей сорбента. Показано, что для полимерных цепей длиной >10 звеньев зависимость изменения свободной энергии при межфазном распределении от степени полимеризации является линейной. Экспериментально обнаружено, что при эксклюзионной хроматографии время (объем) удерживания пика является функцией изменения не только энтропии, как это считалось до настоящего времени, но и внутренней энергии полимерной молекулы. Экспериментально подтвержден вывод о том, что переход от адсорбции к эксклюзии носит характер фазового перехода.

Теоретическим и экспериментальным исследованиям межфазного распределения макромолекул в растворе, ограниченном поверхностью сорбента, посвящено в настоящее время большое число работ [1-5]. Экспериментально установлено, что измене-