

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ
СЕДИМЕНТАЦИИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

И. К. Некрасов

Проведено сопоставление характеристик распределений по коэффициентам седиментации ПС в циклогексане, 34° и поли-(*m*-фенилен) изофталамида в ДМФ — 0,25% LiCl, 25°, определенных тремя методами: 1) экстраполяционным, 2) односнимочным на основе математической формализации экстраполяционных процедур и 3) односнимочным на основе теории, учитывающей гидродинамические взаимодействия компонентов. Показано, что обострение экстраполяционных кривых $q(S_0)$ вызывается неучетом эффектов Джонстона — Огстона, и при анализе седиментационных данных полидисперсных полимеров обязательно необходимо учитывать гидродинамические взаимодействия компонентов.

В работе [1] на основе анализа седиментационных данных для средне- и слабодисперсных полимеров показано, что перекрестные гидродинамические взаимодействия (эффекты типа Джонстона — Огстона (ЭДО)) приводят к уширению распределений $q^*(S_i, t)$ (S_i — коэффициент седиментации, t — время) и увеличению концентрационной зависимости коэффициентов седиментации для низкомолекулярных и уменьшению — для высокомолекулярных компонентов неоднородных полимеров по сравнению с аналогичными зависимостями для фракций. Принимая во внимание обобщенную теорию Тротмана [2] ЭДО для бинарной смеси, концепцию локальной концентрации и принцип аддитивности парных взаимодействий компонентов гетерогенной смеси, в работе [3] предложена теория учета перекрестных взаимодействий компонентов при седиментации полидисперсного полимера. Расчет распределения по коэффициентам седиментации $q(S_0)$ (S_0 — константа седиментации) выполняется по следующим формулам:

$$S_i^* = \ln r_i [1 + m(r_i - 1)] / 2\omega^2 t \quad r_i = (x_i/x_0)^2 \quad m = \frac{1}{2} \mu \rho_0 x_0^2 \omega^2 \quad (1)$$

$$R\Delta x \sum_{i=1}^q Z_i y_i = c_0 \quad y_i = r_i / [1 + m(r_i - 1)] \quad (2)$$

$$c_i^* = R\Delta x Z_i \quad (3)$$

$$S_{i0} = S_i \left(1 + \sum_{j=1}^{i-1} k_j c_j \right) \quad (4)$$

и

$$S_{i0} = S_i \left(1 + \sum_{j=1}^{i-1} c_j [\eta]_j \right) (1 + k_i c_i) \quad (5)$$

В случае линейных зависимостей

$$k_i = \pm a + b S_{i0} \quad (6a)$$

$$k_i = a - b S_{i0} \quad (6b)$$

вместо уравнения (4) получаем

$$S_{i0} = S_i \left(1 + \sum_{j=1}^{i-1} k_j c_j \pm a c_i \right) / (1 \pm S_i b c_i) \quad (7)$$

$$c_{i(j)}^0 = c_i^* (y_j^2 - y_i^2) / [y_i^{(1-\psi_{ij})} - 1] \quad i < j \quad (8)$$

$$\psi_{ij} = S_{i0} / S_{j0} \quad (9)$$

$$c_{j(i)}^0 = c_i^* y_i + c_j^* y_j - c_{i(j)}^0 \quad (10)$$

$$c_i^0 = \sum_{j=1}^q c_{i(j)}^0 / (q-1) \quad j \neq i \quad (11)$$

$$q_i(S_{i0}) = c_i^0 \dot{x}_i / [1 + m(r_i - 1)] \quad (12)$$

В этих соотношениях x_i , x_0 — координаты соответственно i -го компонента и мениска, ρ_0 — плотность растворителя, ω — угловая скорость вращения ротора ультракентрифуги, m — параметр давления, Z_i — смещения, получаемые при помощи обычной рефрактометрической оптики, R — приборная константа, Δx — шаг координирования

седиментограммы, $c_{i(j)}$, c_i^0 , c_0 — концентрация i -го компонента в исходной смеси, рассчитанная с учетом взаимодействия с j -м компонентом, исходная концентрация i -го компонента и общая концентрация соответственно, $[\eta]$; — характеристическая вязкость j -го компонента; звездочкой помечены кажущиеся (неисправленные) величины.

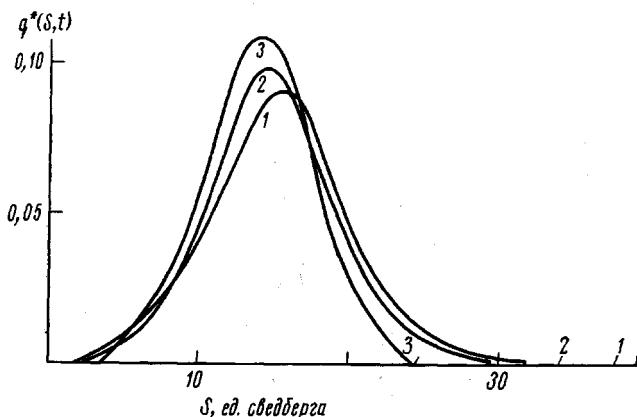


Рис. 1. Кривые $q^*(S, t)$ образца ПС, $c=0,3016 \text{ г/дл}$, $\omega=40000 \text{ об/мин}$, время t , сек.: 1 — 887, 2 — 1487, 3 — 3287

Учет ЭДО дает не только новую серию формул для вычисления $q_i(S_{i0})$, но и позволяет по-новому рассмотреть некоторые проблемы седиментационного анализа.

На рис. 1 изображены кривые $q^*(S, t)$ образца ПС, $c=0,3016 \text{ г/дл}$ и специально обозначены концы кривых. Расчеты диффузионного уширения по методу, изложенному в работах [4, 5], показывают, что в данном случае конец кривой, исправленной на диффузию, должен находиться от конца кривой $q^*(S, t)$ на расстоянии 1–1,5 ед. свидерга, а между тем расстояние между концами кривых 1 и 3 составляет 15 ед. свидерга*. Таким образом, в процессе седиментации исчезает высокомолекулярный «хвост» ММР, и это исчезновение нельзя объяснить разбавлением или уменьшением концентрации в области плато. Концепция ЭДО позволяет сравнительно просто объяснить это явление.

Картина движения компонентов смеси такова. В начальный момент времени низкомолекулярные фракции «остаются на месте», поскольку для них среда с высокомолекулярными фракциями вызывает повышенное гидродинамическое сопротивление, и, наоборот, для высокомолекулярных фракций низкомолекулярные компоненты представляют среду с пониженным гидродинамическим сопротивлением. В областях, оставленных большими молекулами, происходит увеличение скорости движения малых молекул, при этом перемещающаяся граница выполняет роль своеобразной запруды (плотины), и концентрация низкомолекулярных компонентов возрастает, что приводит к относительному уменьшению концентрации высокомолекулярных компонентов. Статистическая природа процессов получения полимеров [7, 8] для многих вариантов синтеза проявляется в существовании «хвостов» ММР, для которых характерно уменьшение относительной доли фракции при увеличении молекулярной массы. Именно эти фракции исчезают за счет перекрестных взаимодействий компонентов, а количество низкомолекулярных фракций увеличивается. С течением времени это приводит к сдвигу максимума в сторону меньших S (рис. 1).

* При расчёте этих кривых для коэффициентов седиментации введена поправка на разбавление в соответствии с работой [6].

При определении ММР сильнополидисперсных полимеров методом фиксированной координаты [9] было обнаружено возрастание высоты максимума на кривых $q(S, t)$ ПЭ в α -бромнафталине, 110°, по мере удаления фиксированной координаты от линии начала седиментации. Все дело в том, что смещения (и концентрации) при различных фиксированных координатах отвечают различным стадиям процесса седиментации. Чем дальше координата от линии начала седиментации, тем сильнее должны проявляться перекрестные взаимодействия (формула (8)) и тем выше мак-

Характеристики распределений $q(S_0)$, рассчитанных по одному снимку по теории, учитывающей ЭДО-1, и по способу [4, 5]

$c, \text{ г/дл}$	$t \cdot 10^{-3}, \text{ сек.}$	Способ I		Способ II	
		\bar{S}_0	p	\bar{S}_0	p
		ед. свеберга			
ПС в циклогексане, 34°					
0,7110	3,02 3,62 4,22 5,12 0,3016 0,887 1,487 2,387 3,287 0,1142 1,22 1,82 2,42	14,1 14,4 14,6 14,7 19,0 18,5 18,2 17,7 16,2 17,1 16,7	4,48 4,12 4,20 4,11 7,39 6,73 6,16 5,85 6,41 6,59 5,95	15,1 15,3 15,5 15,4 18,7 17,3 17,7 17,2 14,7 16,0 15,6	3,93 3,46 3,29 3,18 5,60 4,17 4,65 4,23 4,62 5,35 4,77
Среднее		$17,4 \pm 0,8^*$	$6,3 \pm 0,3$	$16,4 \pm 1,0$	$4,6 \pm 0,3$
ПФИА в ДМФ -0,25% LiCl, 25°					
0,110	1,92 ** 3,12 4,32 6,24 7,32	2,88 3,04 3,10 3,08	0,838 0,875 0,895 0,924	Вычисления невозможны	
0,090	1,304 2,493 3,693 4,893 6,093	2,94 2,96 3,13 3,62	1,051 1,065 1,059 1,264		
0,090	0,974 2,17 3,37 5,17 6,37	3,26 3,27 3,35 3,44	1,201 1,179 1,121 1,155	3,78 3,94 4,07	1,151 0,951 1,012
0,070	1,056 1,953 2,853 4,053 4,953	3,26 3,27 3,35 3,44	1,201 1,179 1,121 1,155	3,46 3,45 3,53 3,56	1,170 1,083 0,827 0,794
0,055	3,30 ± 0,18	1,13 ± 0,08		3,70 ± 0,18	0,97 ± 0,14
Среднее					

* Из усреднения исключены $c=0,711$ и первый снимок $c=0,3016$ (пояснения в тексте), а для ПФИА $c=0,11$ и второй снимок ($t=2,493 \cdot 10^3$ сек) $c=0,09$ г/дл.

** Первые снимки всех концентраций ПФИА служили лишь для определения конца кривой $q(S)$ (пояснения в тексте).

симум кривых $q(S, t)$ ПЭ, отвечающий достаточно низкомолекулярным компонентам. Эти результаты указывают на то, что при седиментации сильнополидисперсных полимеров ЭДО проявляется заметным образом, и именно поэтому без учета этого эффекта вряд ли можно правильно определить содержание низкомолекулярных соединений в полимере [10].

В таблице приведены характеристики распределений $q(S_0)$ образцов ПС в циклогексане (ЦГ), 34° и поли-(*m*-фенилен)изофталамида (ПФИА) в диметилформамиде (ДМФ) -0,25% LiCl, 25°, рассчитанных по одному снимку по теории, учитывающей ЭДО (формулы (1)-(12)) (способ I), и по способу [4, 5], основанному на матема-

тической формализации экстраполяционных процедур (способ II), т. е. на эмпирических значениях диффузионного параметра $K=S_0 D_0 \approx SD$ (D – коэффициент диффузии) и эмпирических функциях (6а, б) [1]. Детали проведения опытов и расчетов содержатся в работах [1, 5, 6].

При расчетах первым способом (формулы (1)–(12)) распределения $q_i^*(S_i)$ вначале исправляются на концентрационную зависимость коэффициентов седиментации, давление, ЭДО, разбавление, а затем вводится (для $c=0$) поправка на диффузию по теоретическому значению параметра K [1] (обозначения общепринятые)

$$K=S_0 D_0 = \frac{RT(1-\bar{\nu}\rho_0)}{N_A^2 P \eta_0^2} \left(\frac{M}{\bar{h}_0^2} \right)$$

Для полистирола поправка на зависимость $k_i(S_{10})$ вводилась по уравнению (6а) ($a=0$, $b=0,036$ $\text{дл}/\text{с}$), для обоих способов. Разумеется, вычислительный алгоритм был

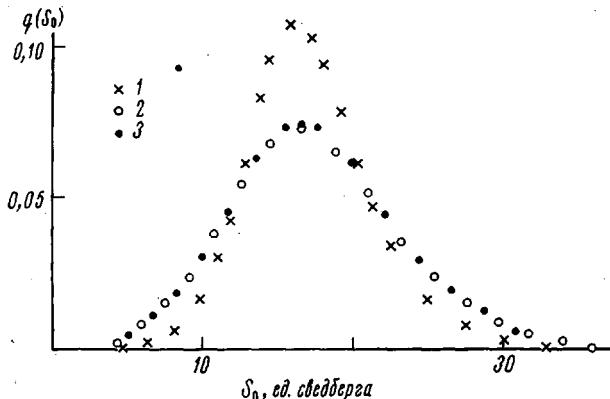


Рис. 2. Кривые $q(S_0)$ ПС в ЦГ, $c=0,3016 \text{ г/дл}$, рассчитанные по одному снимку, $t=3287$ сек. по способу [4, 5] (1) и по теории, учитывающей ЭДО, с дополнительными компонентами (2) и без них (3)

в этих случаях разным, поскольку исходные концепции диаметрально противоположны (локальная и плато-концентрация). А коэффициенты седиментации ПФИА исправлялись на концентрационную зависимость по различным соотношениям: способ I (учет ЭДО), за основу взяты данные по фракциям $k_i=0$, $S_i \leq 0,75$; $k_i=-4,11+1,48 S_{10}$, $S_i \geq 0,75$ (ед. свеберга); способ II, по данным нефракционированных образцов: $k_i=2,12/S_{10}$.

Как уже указывалось, перекрестные взаимодействия компонентов неоднородного по массам образца приводят к потере «хвоста» распределения. Теория [3] дает довольно любопытную возможность реконструкции конца кривой $q_i(S_{10})$. Для этого будем считать истинным концом распределения точку, полученную при малых временах ультрапентрифугирования. На рис. 1 для кривой 3 это будет точка 1. Поскольку для большинства концентраций образцов ПС и ПФИА не проводили расчеты диффузионного смещения концов распределений $q_i^*(S_i, t)$, то за истинный конец кривых брали точку на середине отрезка 3–1. В дополнение к q графическим фракциям (с концентрациями $c_i^* > 0$) в память ЭВМ вводится n пропавших компонентов (с концентрациями $c_j^* = 0$, $j > q$). Здесь следует оговориться, что расчеты выполняются при помощи ЭВМ, и математическая сложность не является препятствием при определении $q_i(S_{10})$. Вычисления при помощи формул (8–11) дают ненулевые концентрации для пропавших компонентов.

На рис. 2 кривая $q(S_0)$ ПС в ЦГ, $c=0,3016$ с реставрированным «хвостом» рассчитана при значениях $q=26$ и $n=6$. Разница между распределениями $q(S_0)$, определенными с дополнительными нулевыми компонентами и без них, невелика, однако способ [4, 5] дает сильно заостренное распределение, значительно отличающееся от упомянутых. Можно указать три причины подобного заострения. Во-первых, потеря «хвоста» в методе [4, 5] носит необратимый характер. Во-вторых, диффузионный вклад в расширение границы сильно преувеличен за счет ЭДО [1]. В-третьих, при значительной диффузии становятся заметны искажения кривых $q(S_0)$, вследствие расхождения модели (гауссова функция) с реальным распределением $q^*(S, t)$, в то время как при малой диффузии эти расхождения не играют роли [11].

Общепринятые экстраполяционные процедуры [12] приводят к следующим характеристикам распределений $q(S_0)$ исследованных образцов: ПС, $\bar{S}_0=15,7$, $p=3,80$ (p – среднеквадратичное отклонение); ПФИА, $\bar{S}_0=3,6$, $p=0,98$ (ед. свеберга). Сопоставление с данными таблицы подтверждает уже давно известную исследователям

истину, что экстраполяция кривых $q(S)$ среднеполидисперсных полимеров (ПС) приводит к потере мелких деталей распределений (например, слабозарезимых максимумов), «хвоста» и заострению распределений (ср. значения p !).

Данные для слабополидисперсного полимера – ПФИА вроде бы находятся в лучшем согласии при разных способах вычисления (таблица), однако вторым способом оказалось невозможным определить $q(S_0)$ для всех снимков $c=0,11 \text{ г/дл}$ и для первого снимка $c=0,09 \text{ г/дл}$, в то время как расчеты по теории [3] осуществимы для всех c и t .

Некоторое понижение S_0 при расчетах первым способом вызывается, по-видимому, двумя обстоятельствами. Во-первых, теория [3], строго говоря, относится к идеальным системам. Результаты исследования ЭДО бинарных смесей в хорошем растворителе свидетельствуют о том, что теория [2] в этом случае количественно подтверждается только в пределе $c \rightarrow 0$ [13]. Скорее всего для ПФИА вычислительный алгоритм должен основываться не на соотношении (4), а на соотношении (5). Во-вторых, первый снимок проводился слишком поздно, и часть «хвоста» терялась. Особенно это заметно по $c=0,11 \text{ г/дл}$.

Симптоматично, что характеристики распределений $q(S_0)$, вычисленных первым способом, имеют меньший разброс, чем аналогичные величины, вычисленные вторым способом. Все результаты, полученные по соотношениям (1)–(12), следует рассматривать как предварительные: они могут быть значительно улучшены, в то время как расчеты по методике [4, 5] практически невозможно улучшить. Этот подход сохраняет часть недостатков, свойственных в целом методу экстраполяции распределений, опирающемуся на целый ряд произвольных допущений: простая аддитивность действующих факторов и движения компонентов, неучет перекрестных взаимодействий компонентов, концепция плато-концентрации. Более правильным представляется подход, связанный с учетом ЭДО и концепцией локальной концентрации [3].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических
волокон

Поступила в редакцию
29 VI 1976.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Н. П. Никитина, Высокомолек. соед., A18, 778, 1976.
2. R. Trautman, V. N. Schumaker, W. F. Harrington, H. K. Schachman, J. Chem. Phys., 22, 555, 1954.
3. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A19, № 3, 1977.
4. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A14, 2252, 1972.
5. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A17, 439, 1975.
6. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Деп. ОНИИТЭХим, г. Черкассы, № 596/75, 1975.
7. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
8. С.-С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Т. М. Орлова, Высокомолек. соед., A18, 936, 1976.
9. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., A13, 2626, 1971.
10. М. П. Платонов, Т. П. Петрова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 944, 1976.
11. И. К. Некрасов, А. М. Кулакова, Высокомолек. соед., A19, № 3, 1977.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
13. A. Soda, T. Fujimoto, M. Nagasawa, J. Phys. Chem., 71, 4274, 1967.