

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 541(64+24+18.043.3)

**ИСКЛЮЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ  
ПРИ РАСЧЕТЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ  
ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ**

*Горбунов А. А., Полоцкий А. Е., Френкель С. Я.*

Концентрационные эффекты оказывают сильное искажающее влияние на молекулярно-массовые распределения, получаемые по данным скоростной седиментации. Наиболее прямым способом исключения концентрационных эффектов является экстраполяция на нулевую концентрацию распределений по коэффициентам седиментации, полученных для ряда конечных концентраций. На основе этого метода разработан алгоритм программы расчета ММР по седиментационным данным, использующий линейную зависимость обратного коэффициента седиментации от концентрации. Программу использовали для расчета ММР ряда полимеров различной природы, химической структуры и жесткости. Обсуждаются границы применимости метода.

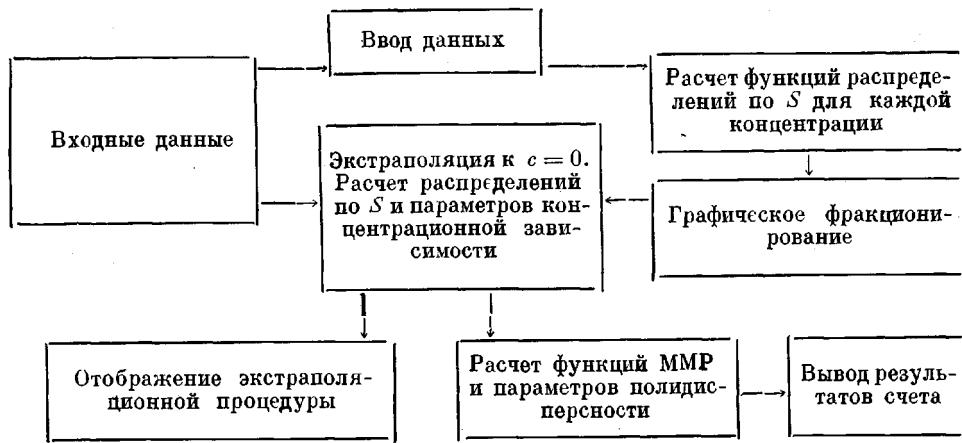
Ультраконцентрифугирование является одним из основных методов определения полидисперсности полимеров и их ММР. Процедура пересчета экспериментальных данных в распределение по коэффициентам седиментации (РКС) хорошо известна [1–7]. Однако наличие у большинства полимеров концентрационной зависимости коэффициента седиментации приводит к сильному искажению формы седиментационной границы уже при концентрациях раствора  $c=0,1$  г/дл [2, 7–9].

Природы и относительные вклады концентрационных эффектов в скоростную седиментацию различны и сильно варьируют с температурой, угловой скоростью ротора, при изменении растворителя и т. п., поэтому «теоретические» процедуры исключения концентрационных эффектов, предложенные, например, в работах [3, 10–13], сопряжены с рядом трудностей из-за отсутствия надежных теорий концентрационно-зависимой седиментации многокомпонентных полимерных смесей. Кроме того, эти методы требуют предварительного определения ряда параметров, характеризующих концентрационную зависимость исследуемых образцов и различающихся для гомо- и полидисперсных образцов.

Другое направление, основанное на измерении дисперсии седиментационной границы (ДСГ), было развито в работах [7–9]. Предлагаемая в работе [8] процедура экстраполяции ДСГ на нулевую концентрацию позволяет исключать все основные концентрационные эффекты и рассчитать некоторые средние параметры полидисперсности. Эти методы, однако, не дают возможности определить вид функций ММР.

В данной работе обсуждается метод расчета функций ММР и параметров полидисперсности, основанный на прямой экстраполяции распределений по коэффициентам седиментации к нулевой концентрации раствора. Сам по себе этот принцип не нов [6], но ранее эти расчеты были связаны с серией громоздких графоаналитических процедур, при которых было неизбежно накопление статистических ошибок. В данной работе предложен алгоритм расчета ММР на ЭВМ, использующий этот принцип, в значительной мере исключающий все его прежние недостатки.

**Алгоритм расчета ММР методом экстраполяции к нулевой концентрации.** Напомним, что прямой экстраполяционный метод расчета ММР по данным скоростной седиментации [2, 5] состоит из нескольких этапов, изображенных на схеме и перечисленных ниже.



**Исходные данные.** Для расчета ММР на ЭВМ требуется набор седиментационных диаграмм, соответствующих различным исходным концентрациям раствора, по одной диаграмме для каждой концентрации. Подготовка исходных данных включает в себя оцифровку седиментационных кривых, вычисление истинного времени ультрацентрифугирования [5], задание коэффициента увеличения оптической системы, угловой скорости вращения ротора и ряда других параметров эксперимента. Время ультрацентрифугирования не следует выбирать слишком малым, так как с ростом времени увеличивается разрешающая способность ультрацентрифуги, а диффузионные искажения седиментационной границы становятся относительно малыми [7]. Исходные данные вводятся в ЭВМ и обрабатываются в процессе работы программы.

**Расчет функций РКС.** Процедура пересчета экспериментального седиментационного контура в функции РКС последовательно выполняется для каждой концентрации. Интегральные функции стандартизуются и накапливаются в памяти ЭВМ в виде массива-таблицы значений коэффициента седиментации  $S$ .

Седиментационный контур представляет собой функцию  $y(x)$ , пропорциональную градиенту концентрации  $dc/dx$  в кювете ультрацентрифуги. Радиальное расстояние  $x$  каждой точки контура от оси вращения пересчитывается в коэффициент седиментации  $S$ , соответствующий значению этой точки контура

$$S = \ln(x/x_0)/\omega^2 t, \quad (1)$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения ротора,  $t$  – истинное время ультрацентрифугирования,  $x_0$  – расстояние от оси вращения ротора до мениска.

Значения дифференциальной  $g$  и интегральной  $\Phi$  функции РКС в каждой точке  $x$  рассчитывали по формулам

$$g = y(x) \omega^2 t x^3 / \int_{x_0}^{x_b} y(x) x^2 dx \quad (2)$$

$$\Phi = \int_0^x y(x) x^2 dx / \int_{x_0}^{x_b} y(x) x^2 dx, \quad (3)$$

где  $x_b$  – координата точки седиментационного контура, соответствующая области постоянной концентрации раствора («плато»-области).

Мы начали статью с напоминания о том, что функции РКС обычно довольно сильно зависят от концентрации. Пример такой зависимости приведен на рис. 1 для фракции ПС (фирмы «Waters Associates», США, стандарт 61970) с  $M_{SD}=2,1 \cdot 10^6$  Даутон, в метилизтилкетоне [8]. На этом же рисунке приведена ось молекулярных масс, соответствующих данному образцу. Как видно из рис. 1, пренебрежение концентрационными эффектами может привести к весьма существенным ошибкам при расчете ММР.

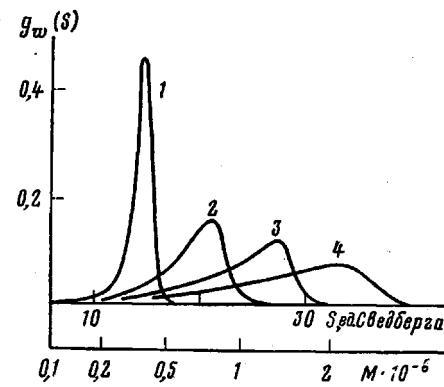


Рис. 1. Функции РКС, полученные при конечных концентрациях (1–3) и экстраполированная на нулевую (4). Образец ПС:  $c=0,4$  (1);  $0,2$  (2);  $0,7$  (3);  $0 \text{ г/дл}$  (4)

**Экстраполяция РКС к нулевой концентрации.** Осуществляемая программой экстраполяционная процедура методом «графического фракционирования» [5, 6] с использованием линейной зависимости  $S^{-1}(c)$  состоит из двух этапов.

Проводили стандартизацию всех интегральных функций РКС, т. е. разделение их на равные по весу фракции (рис. 2, а). Использование ЭВМ позволяет сделать число интервалов разделения достаточно большим (40–60 интервалов). Значения  $S_i$ , соответствующие середине каждой «фракции», вычисляются путем интерполяции (точки на рис. 2, а).

Для каждого фиксированного уровня интегральной функции  $\Phi_i$ , соответствующего середине «фракции», методом наименьших квадратов проводили экстраполя-

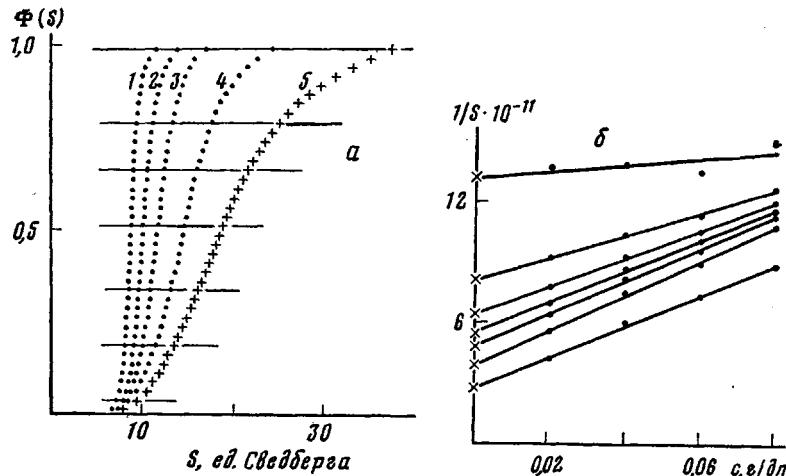


Рис. 2. Пример экстраполяции на нулевую концентрацию (образец — полиакриламид,  $M_{SP}=6 \cdot 10^6$ ): а — интегральные функции РКС, рассчитанные для конечных концентраций (1–4) и экстраполированная на нулевую (5);  $c=0,08$  (1); 0,06 (2); 0,04 (3); 0,02 (4); 0 г / дл (5); б — экстраполяция значений  $S_i^{-1}(c)$  на нулевую концентрацию для уровней интегральной функции  $\Phi(S)$ , отмеченных на рис. 2, а прямыми линиями

цию значений  $S_i^{-1}$  (точки на рис. 2, б) к  $c=0$  и вычисляли значение константы седиментации  $S_{0i}$  (кресты на рис. 2, б) по формуле

$$S_{0i}^{-1} = S_{0i}^{-1} (1 + K_i c), \quad (4)$$

где  $K_i$  — параметр концентрационной зависимости для  $i$ -ой «фракции»<sup>1</sup>. Значения  $\Phi(S)$ , для которых ЭВМ выборочно отражает процедуру экстраполяции, на рис. 2, а отмечены прямыми линиями.

Результатом экстраполяции является интегральная функция распределения по константам седиментации  $\Phi(S_0)$  (рис. 2, а, кривая 5), которая затем численно дифференцируется. Рассчитывали любые средние значения константы седиментации образца и параметра концентрационной зависимости.

**Расчет функций ММР и параметров полидисперсности.** Функции ММР могут быть рассчитаны, если известны значения параметров  $K_s$  и  $b$  соотношения, связывающего константу седиментации с молекулярной массой  $M$  в исследуемом ряду полимергомологов

$$S_0 = K_s M^{1-b} \quad (5)$$

Дифференциальную весовую функцию ММР рассчитывали по формуле

$$g_w(M) = (1 - b) \frac{S_0}{M} g(S) \quad (6)$$

Далее, по известным формулам [5] рассчитывали среднечисленную  $M_n$ , средневесовую  $M_v$  и z-среднюю  $M_z$  молекулярные массы, параметры  $M_z/M_v$  и  $M_v/M_n$ , характеризующие полидисперсность образца (неоднородность по молекулярной массе).

Рассчитывали также численную функцию ММР

$$g_n(M) = g_w(M) M_n / M \quad (7)$$

<sup>1</sup> Поскольку речь идет о полидисперсных образцах, параметры  $K_i$  «графических» фракций скорее всего не совпадают с аналогичными параметрами реальных фракций.

На основе обсуждаемого алгоритма разработана программа для ЭВМ «Ванг-2200» (фирма «Ванг», США).

Прямой экстраполяционный метод исключения концентрационных эффектов, примененный в программе, позволяет надежно обрабатывать данные седиментационных экспериментов на ЭВМ. Важно отметить, что этот метод не требует привлечения дополнительных сведений о концентрационной зависимости коэффициента седиментации исследуемого полимерного образца, не использует априорных теорий и каких-либо модельных представлений о форме седиментационных кривых, а на-против, служит для определения вида этих функций. Алгоритм включает в себя обработку экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. При этом случайные погрешности эксперимента сводятся к минимуму. Применение программы

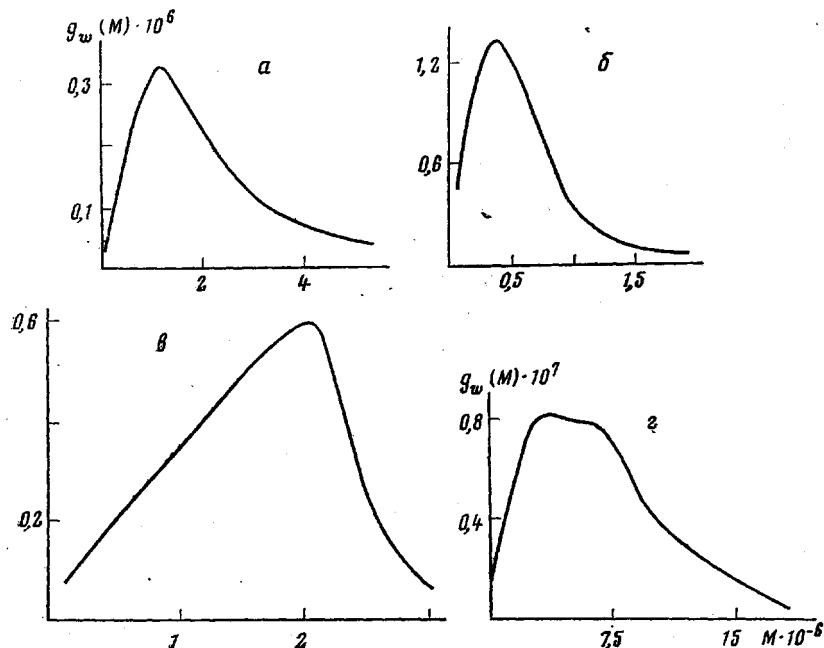


Рис. 3. Функции ММР ряда полимеров, рассчитанные с помощью ЭВМ:  
 а — полихлорфенилсилесквиоксан ( $M_{SD}=1,3 \cdot 10^6$ ) [15]; б — дексран  
 Т-500 ( $M_{SD}=3,3 \cdot 10^5$ ); в — ПС ( $M_{SD}=2,1 \cdot 10^6$ ); г — полиакриламид ( $M_{SD}=6 \cdot 10^6$ )

целесообразно поэтому и при отсутствии концентрационной зависимости для повышения точности расчета и устранения случайных ошибок. Алгоритм расчета применим как в случае седиментации (плотность полимерного вещества больше плотности растворителя), так и в случае отрицательной седиментации (всплытие молекул). Программа непосредственно предназначена для обработки дифференциальных седиментационных диаграмм (шилрен-методы регистрации [14]), но беспрепятственно может быть распространена и на абсорбционные методы (в УФ-или видимом свете), дающие интегральные функции распределения. Настоящий алгоритм можно применять также для исследования концентрационной зависимости коэффициентов седиментации смесей полимергомологов и получения калибровочных зависимостей для аналитических методов исключения концентрационных эффектов.

В качестве примера применения метода на рис. 3 представлены функции ММР, рассчитанные с помощью ЭВМ для ряда полимеров различной природы, химической структуры и жесткости. Таким образом, обсуждаемый метод позволяет быстро и надежно получать функции ММР для широкого класса синтетических и природных высокомолекулярных соединений.

Следует отметить, что ограничением применимости обсуждаемой схемы расчета является наличие диффузионного уширения седиментационной границы. Относительный вклад этого уширения в суммарную дисперсию границы  $\Delta^2$  зависит от коэффициента диффузии  $D$  исследуемого вещества, его полидисперсности и времени ультраконформирования [5].

$$\Delta^2 = \Delta_D^2 + \Delta_s^2 = 2Dt + x^2 \omega^4 \sigma_s^2 t^2, \quad (8)$$

где  $\sigma_s$  — дисперсия распределения по коэффициентам седиментации.

Из уравнения (8) следует, что искажающее влияние диффузии невелико для

полимеров (малые значения  $D$ ) и может быть уменьшено при повышении времени ультрацентрифугирования  $t$  и угловой скорости  $\omega$ . Применимость обсуждаемого метода, таким образом, ограничена условием пренебрежимой малости диффузионного уширения седиментационной границы

$$\frac{S^2}{2D} \left( \frac{\sigma_s}{S} \right)^2 (x\omega^2)^2 t \gg t \quad (9)$$

В случае, когда условие (9) не выполняется, для исключения диффузии необходимо экстраполировать рассчитанные для одной и той же концентрации (но при разных временах ультрацентрифугирования) функции РКС на бесконечное время [5], что будет предметом отдельного обсуждения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Svedberg T., Peterson K. The Ultracentrifuge. Oxford: Clarendon Press, 1940, p. 478.
2. Schuman H. Ultracentrifugation in Biochemistry. New-York — London: Acad. Press, 1959, p. 273.
3. Fujita H. Mathematical Theory of Sedimentation Analysis. New York — London: Acad. Press, 1962, p. 315.
4. Baldwin R., van Holde K. Sedimentation of High Polymers.— Fortsch. Hochpolymeren-Forsch., 1960, B. 1, S. 451.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 720.
6. Френкель С. Я. Исследование линейных полимеров с помощью ультрацентрифуги.— Успехи физ. наук, 1954, т. 53, № 2, с. 161; Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. Л.: Наука, 1965, с. 267.
7. Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Уринов Э. У. Дисперсия седиментационной границы,— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, N 1, с. 244.
8. Поддубный И. Я., Гречановский В. А. К теории расширяющейся границы при седиментационном анализе полимеров.— Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 2, с. 396.
9. Jonston I., Ogston A. A Boundary Anomaly Found in the Ultracentrifugal Sedimentation of Mixtures.— Trans. Faraday Soc., 1946, v. 42, part 12, N 292, p. 789.
10. Некрасов И. К. Определение некоторых молекулярных параметров полифенилензофталамида методами скоростной седиментации и вязкости.— Высокомолек. соед., А, 1971, т. 13, № 8, с. 1707.
11. Некрасов И. К. Расширение границы при седиментации растворов полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2252.
12. Некрасов И. К., Хабарова К. Г., Никитина Н. П. Диффузионные и концентрационные эффекты при седиментации полидисперсных полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 778.
13. Некрасов И. К. Учет перекрестных взаимодействий компонентов при седиментации полидисперсных полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 649.
14. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979, с. 231.
15. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Бушин С. В., Макарова Н. Н., Андрианов К. А., Цветков В. Н. Равновесная жесткость и гидродинамические свойства макромолекул циклонинейного полимера полихлорфенилсилесквиоксаны.— Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 593.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VI.1980

## ON THE CONCENTRATION EFFECTS EXCLUSION AT THE CALCULATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION BASING ON THE SEDIMENTATION VELOCITY DATA

*Gorbunov A. A., Polotskii A. Ye., Frenkel' S. Ya.*

### Summary

The concentration effects have a strong disturbing influence on the molecular mass distribution obtained by the sedimentation velocity method. The most direct way to exclude the concentration effects is the extrapolation of sedimentation coefficient distribution obtained for finite concentrations to the zero concentration. Basing on this method the algorithm of the calculation of MMD was elaborated using the linear dependence of the reverse sedimentation coefficient on concentration. This algorithm was applied to MMD calculation for polymers of various nature, chemical structure and rigidity. The limits of the method application are discussed.