

THE GENERAL AND UNIVERSAL CALIBRATION FOR EXCLUSION
CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS

Vilenchik L. Z., Zhmakina T. N., Belen'kit B. G.

Summary

The pore size distribution of various non-swelling sorbents with rigid pore structure having been taken into account, the universal calibration dependence for coefficients of interphase distribution of macromolecules on the ratio between their size and pore radii of the sorbent has been drawn. This dependence is general for all sorbents with similar pore structure and makes it possible to construct calibration curves for sorbents relying on the data of mercury porometry either to stipulate the pore size distribution from the data on chromatographic calibration experiments.

УДК 541.64:539.199

МЕТОД РАСЧЕТА СРЕДНЕГО ЗНАЧЕНИЯ РАДИУСА ИНЕРЦИИ
ХАОТИЧЕСКИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Коган С. И., Гандельсман М. И., Будтов В. П.

Предложен оригинальный аналитический метод расчета среднеквадратичного радиуса инерции хаотически разветвленных макромолекул, учитывающий распределение плотности сегментов внутри клубка и позволяющий учесть реальную технологию (историю) получения таких разветвленных макромолекул. Применение преобразования Фурье существенно упростило расчеты, в результате которых было получено выражение для среднего значения радиуса инерции хаотически разветвленной цепи, определяемое только длинами и средними моментами инерции ветвей цепи.

Одна из характерных особенностей полимера – существование функции распределения по размерам при заданной молекулярной массе M .

Для разветвленных цепей при заданном значении M функция распределения по размерам является следствием как большого числа конформаций цепи, когда меняется пространственное расположение элементов цепи без изменения стереохимического расположения атомов, так и наличием набора конфигураций, когда возможно изменение пространственного расположения атомов при различном их стереохимическом расположении. В качестве примеров конфигураций разветвленной макромолекулы можно указать на различные точки присоединения ветвей, различные их длины и т. д. Если усреднить функцию распределения по размерам для реальной разветвленной цепи по всему конформационному набору, то определяемые этой функцией средние размеры разветвленной цепи окажутся зависящими только от конфигурационных параметров. Именно о такой постановке задачи будет идти речь в данной статье.

Описание модели. Ранее [1, 2] была предложена модель хаотически разветвленной макромолекулы, отражающая в отличие от хорошо известных моделей [3–5] реальный процесс ее образования во времени и позволяющая рассчитывать на ЭВМ размеры таких макромолекул¹. Однако у упомянутой модели имеется ряд недостатков, связанных, с одной стороны, с применением ЭВМ для использования модели, а с другой стороны, с выбранным законом роста разветвленных цепей во времени, согласно которому новые ветви обязательно «выражают» на всех ветвях, «выросших» ранее². В рамках применения моделей [2–5] невозможно произвести полный перебор всех различных конфигураций макромолекулы с заданной величиной M , заданным числом точек ветвления и длинами ветвей. Практически полностью выпадают из рассмотрения сильно сжатые, т. е. имеющие малые размеры, макромолекулы, в силу чего величины среднеквадратичного радиуса инерции, полученные усреднением по ансамблю макромолекул с всевозможными конфигурациями, имеют для этих моделей завышенные значения.

В этой работе предложен оригинальный аналитический метод расчета среднего значения среднеквадратичного радиуса инерции хаотически разветвленных макро-

¹ На основе предложенной модели были рассчитаны не только средние размеры макромолекул, но и распределения по размерам при заданной величине M [2].

² В отличие от работы [6] мы будем называть ветвями участки между узлом ветвления и свободным концом цепи, тем самым сохранив память об истории образования ветви.

молекул, учитывающий распределение плотности сегментов внутри клубка и позволяющий, как и предыдущая наша модель, учесть реальную технологию (историю) получения таких разветвленных макромолекул.

Считаем, что центры ветвлений, имеющиеся в макромолекуле, возникли не одновременно. Сначала на линейной цепи возникла одна точка ветвления, т. е. образовалась разветвленная цепь, состоящая из линейной цепи и вновь выросшей ветви. Дальнейший рост макромолекулы происходит из-за возникновения нового центра ветвления на такой имеющейся цепи. Естественно принять, что вероятность возникновения ветвления в любой точке пространства пропорциональна суммарной плотности в данной точке статистических сегментов всех ветвей, образовавшихся к данному моменту времени. В зависимости от конкретного места возникновения ветвления макромолекула будет характеризоваться конкретной конфигурацией, которой будет соответствовать определенная функция распределения суммарной плотности статистических сегментов в пространстве. Совокупность функций распределения суммарной плотности сегментов, отвечающих различным конфигурациям, можно заменить математическим ожиданием совокупности – средней суммарной плотностью статистических сегментов $\Psi_n(r)$. (Индекс n у функции Ψ соответствует числу ветвей в цепи.) Иными словами, после каждого акта ветвления производится усреднение по всем возможным конфигурациям разветвленной цепи. Добавление к разветвленной цепи, имеющей, скажем, $n-1$ ветвь, новой n -ой ветви равносильно увеличению ординаты функции распределения во всем интервале изменения r (после усреднения по всем возможным точкам присоединения). Начало координат в этом случае естественно выбрать в центре инерции цепи. Соответствующее увеличение ординат функции распределения в точке r будет определяться вероятностью появления точки ветвления на расстоянии y от начала координат $\Psi_{n-1}(y)$ и плотностью сегментов $\rho_n(r-y)$ вновь выросшей n -ой ветви в точке r (т. е. на расстоянии $r-y$ от точки ветвления). Суммирование вероятностей по всем возможным местам возникновения точки ветвления может быть заменено интегрированием в пространстве по всем возможным положениям радиуса вектора oy .

Таким образом, для функции $\Psi_n(r)$ может быть написано следующее рекуррентное соотношение

$$\Psi_1(r) = \rho_1(r)$$

$$\Psi_n(r) = \Psi_{n-1}(r) + \frac{1}{L_{n-1}} \int \Psi_{n-1}(y) \rho_n(r-y) d^3y, \quad (1)$$

где $L_{n-1} = \sum_{i=1}^{n-1} l_i$ – суммарное число статистических сегментов разветвленной цепи, состоящих из $n-1$ ветви, каждая из которых состоит из l_i статистических сегментов.

Множитель $1/L_{n-1}$ определяет вероятность акта ветвления, и интегрирование в выражении (1) производится по всему объему трехмерного пространства.

Усредненная по конформациям плотность сегментов n -ой ветви при θ -условиях будет определяться формулой [6]

$$\rho_n(y) = l_n \left(\frac{3}{2\pi \langle S^2 \rangle_n} \right)^{\frac{n}{2}} \exp \left\{ -\frac{3y^2}{\langle S^2 \rangle_n} \right\}$$

$$\int \rho_n(y) d^3y = l_n, \quad (2)$$

где $\langle S^2 \rangle_n$ – среднее значение радиуса инерций n -ой ветви, а скобки $\langle \rangle$ здесь и далее означают усреднение по конформационному набору.

В θ -растворителе³

$$\langle S^2 \rangle_n = \frac{l_n}{6}, \quad (3)$$

где l_n – число статистических сегментов в n -ой ветви (длина n -ой ветви).

Основные соотношения. Среднеквадратичный радиус инерции $\overline{\langle R^2 \rangle}_n$ разветвленной цепи, состоящей из n ветвей, будет определяться введенной выше функцией распределения суммарной плотности сегментов $\Psi_n(r)$

$$\overline{\langle R^2 \rangle}_n = \frac{1}{L_n} \int \Psi_n(r) r^2 d^3r \quad (4)$$

Для совместного решения уравнений (1)–(4) применим преобразование Фурье

³ Предполагается, что в θ -условиях для разветвленной макромолекулы плотности сегментов в отдельных ветвях имеют гауссово θ -распределение. Обоснованность такого предположения оправдывается тем, что различие между θ -температурами линейных и разветвленных макромолекул в ряде случаев незначительно [7].

к функциям $\Psi_n(\mathbf{r})$ и $\rho_j(\mathbf{r})$ [8]

$$\Psi_n(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n(\mathbf{r}) \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}\} d^3\mathbf{r} \quad (5)$$

$$\rho_j(\mathbf{k}) = l_j \exp\left\{-\frac{k^2 \langle S^2 \rangle_j}{6}\right\}, \quad (6)$$

где $\Psi_n(\mathbf{k}), \rho_j(\mathbf{k})$ – Фурье-образы функций $\Psi_n(\mathbf{r}), \rho_j(\mathbf{r}), i=\sqrt{-1}$.

С использованием теоремы о свертке соотношение (1) легко преобразуется в рекуррентное соотношение для $\Psi_n(\mathbf{k})$

$$\Psi_n(\mathbf{k}) = \rho_1(\mathbf{k}) \prod_{j=2}^n \left(1 + \frac{\rho_j(\mathbf{k})}{L_{j-1}} \right) \quad (7)$$

Применим теперь оператор Лапласа $\Delta_{\mathbf{k}}$ к обеим частям соотношения (5)

$$-\Delta_{\mathbf{k}} \Psi_n(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n(\mathbf{r}) r^2 \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}\} d^3\mathbf{r} \quad (8)$$

Легко видеть (см. формулу (4)), что

$$-\frac{1}{L_n} \Delta_{\mathbf{k}} \Psi_n(\mathbf{k}) |_{\mathbf{k}=0} = \overline{\langle R^2 \rangle}_n \quad (9)$$

Следовательно, отпадает необходимость в интегрировании по формуле (4), и задача определения среднего значения среднеквадратичного радиуса инерции сводится к применению оператора Лапласа к правой части (7). Проведя соответствующие преобразования, получим

$$\overline{\langle R^2 \rangle}_n = -\frac{1}{L_n} \Delta_{\mathbf{k}} \Psi_n(\mathbf{k}) |_{\mathbf{k}=0} = \sum_{j=1}^n \langle S^2 \rangle_j C_j, \quad (10)$$

где $C_j = l_j / L_j$.

Таким образом, полученное соотношение (10) позволяет рассчитать среднее значение среднеквадратичного радиуса инерции разветвленной цепи, состоящей из n ветвей. Видно, что среднее значение радиуса инерции определяется только длинами (т. е. числом статистических сегментов) ветвей и их средними радиусами инерции, что позволяет учесть влияние технологии получения полимера, непосредственно влияющей на закон изменения длин ветвей l_j во времени, а также учесть объемные эффекты при рассмотрении разветвленной макромолекулы в неидеальном растворителе, что выразится в видоизменении соотношения (5) для $\langle S^2 \rangle_j$.

Некоторые примеры. В качестве примеров рассмотрим два процесса роста хаотически разветвленных макромолекул в θ -растворителе, отличающиеся физико-химическими условиями процесса.

1. **Физико-химические условия поддерживаются постоянными, и длины ветвей, «вырастающих» в разные моменты времени, одинаковы, т. е.**

$$C_j = \frac{l}{j}, \quad j=1, 2, \dots, n \quad (11)$$

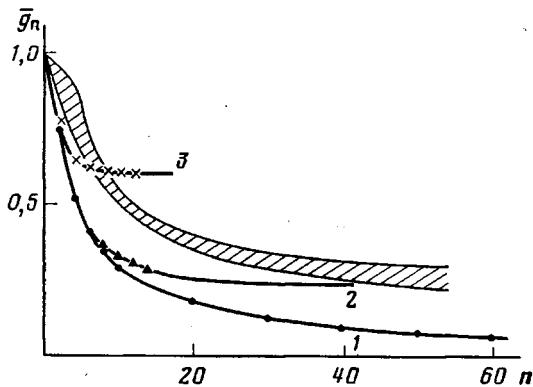
Подстановка выражений (11) в общую формулу (10) с учетом выражения (3) дает следующий результат:

$$\overline{\langle R^2 \rangle}_n = \frac{l}{6} \sum_{j=1}^n \frac{1}{j} \quad (12)$$

Для среднего значения фактора $g_n = \frac{\langle R^2 \rangle_{n,p}}{\langle R^2 \rangle_{n,l}}$ ($\langle R^2 \rangle_{n,p}$ и $\langle R^2 \rangle_{n,l}$ – радиусы инерции, соответственно, разветвленной и линейной макромолекул с одинаковым суммарным числом сегментов) имеем

$$\tilde{g}_n = \frac{\sum_{j=1}^n \frac{1}{j}}{n} \approx \frac{1}{n} \left[C + \ln n + \frac{1}{2n} \right], \quad (13)$$

где $C=0,5772$ (постоянная Эйлера).



Зависимость среднего значения g -фактора от числа ветвей в макромолекуле при $a=1$ (1), 0,9 (2) и 0,5 (3). Заштрихованная область содержит результаты расчетов по моделям [2-5]

2. В ходе процесса вероятности роста и обрыва цепи не остаются постоянными и длины вырастающих ветвей изменяются по закону

$$\begin{aligned} l_j &= a^j \cdot l_1 \\ L_j &= l_1 \frac{a^j - 1}{a - 1} \\ C_j &= a^j \frac{a - 1}{a^j - 1}, \quad j = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (14)$$

Подставляя выражения (14) и (3) в выражение (10), получим

$$\bar{g}_n = b + \frac{b}{a^n - 1} \left\{ n + \sum_{j=1}^n \frac{1}{a^j - 1} \right\}, \quad (15)$$

где $b = \frac{a - 1}{a}$.

На рисунке представлены зависимости \bar{g}_n от n для первого и второго случаев ($a=0,9; 0,5$). В работе [2] было показано, что если процесс полимеризации ведется в таких условиях, что характерно убывание длины ветвлений с ростом времени полимеризации, то хотя число ветвлений растет с ростом времени, общий g -фактор такой цепи практически остается неизменным. Видно, что для соответствующего такому процессу второму случаю наблюдаются ожидаемые зависимости \bar{g}_n от n . На рисунке приведены зависимости среднего значения g -фактора от числа ветвлений в макромолекуле, полученные в работах [2-5]. Видно, что значения g -фактора, рассчитанные по формуле (11) настоящей работы, при больших n существенно меньше (например, при $n=50$ $b \sim 3,5$ раза), чем значения g -фактора, рассчитанные в работах [2-5]. Это становится понятным, если учесть, что в моделях [3-5] величины субцепей (т. е. расстояний между точками ветвления или между точкой ветвления и концом ветви) в среднем одинаковы в данной макромолекуле. Для такой макромолекулы увеличение числа точек ветвления неизбежно влечет увеличение средних размеров макромолекулы. Это является следствием того, что возможные конформации макромолекулы, для которых средние размеры не увеличиваются с увеличением числа точек ветвления (а следовательно, и M), не могут быть реализованы в принципе. В модели [1, 2] средняя величина субцепи не остается постоянной, однако, вследствие того, что новые ветви вырастают обязательно на всех предыдущих ветвях и определенные конформации не могут быть реализованы, результаты, полученные в работе [2], лежат в пределах погрешностей, даваемых моделям в работах [3-5]. Для рассмотренной здесь модели в силу того, что вероятность присоединения каждой ветви определяется средней суммарной плотностью сегментов всех предыдущих ветвей, возможна реализация любых конфигураций, но более характерными будут являться сильно скатые структуры, так как усредненная плотность сегментов уменьшается от центра инерции к периферии.

Из всего вышеизложенного следует, что предложенная в этой работе модель принципиально отличается от имевшихся ранее моделей [2-5] (однако сохраняет положительные стороны модели [2]), и, несмотря на присущие ей на данном этапе развития нового подхода ограничения, может быть использована для расчета средних размеров хаотически развитленных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будгов В. П., Коган С. И., Отрадина Г. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 360.
2. Коган С. И., Будгов В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1148.
3. Zimm B., Stockmayer W. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 1305.
4. Kurata M., Fukatsu M. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, № 9, p. 2934.
5. Цвегков В. Н. Докл. АН СССР, 1951, т. 78, № 6, с. 1123.
6. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монахов Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. Л.: Наука, 1978. 328 с.
7. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1860.
8. Метьюз Дж., Уокер Р. Математические методы физики. М.: Атомиздат, 1972. 319 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
23.VI.1982

THE METHOD FOR COMPUTATION OF THE MEAN FOR THE RADIUS OF GYRATION OF CHAOTICALLY BRANCHED POLYMERS

Kogan S. I., Gandelsman M. I., Boudtov V. P.

Summary

The peculiar analytical procedure for computation of the mean for the mean-square radius of gyration of chaotically branched macromolecules with regard to the distribution of the density of segments within the coil has been developed. The method allows to reckon the actual technology (history) of the production of such branched macromolecules. Having used the Fourier transform significantly simplified the calculations, which resulted in the equation for the mean of the radius of gyration of chaotically branched chain, that was a function of only the lengths and mean moments of gyration of the branches.

УДК 541.64:542.933

МЕТОД ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСПЩЕПЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ОСНОВЫ В ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

*Енальев В. Д., Носкова Н. А., Шмелева О. П.,
Подосенова Н. Г.*

Усовершенствован метод выделения насыщенных боковых ветвей из привитого сополимера стирола с полибутиадиеном. Предложено окисление выделенной из ударопрочного ПС гель-фракции проводить в присутствии бензилового спирта, обеспечивающего наряду с полным разрушением каучуковой основы защиту ПС-цепей от деструкции. Молекуллярно-массовые характеристики привитых ветвей определены при помощи гель-проникающей хроматографии и вискозиметрически.

Для создания новых марок ударопрочного ПС и АБС-пластиков с улучшенными характеристиками все большее значение приобретают исследования закономерностей роста привитых цепей, которые обеспечивают формирование оптимальной морфологии этих композиционных материалов и связь между гомополимерной матрицей и дисперсными каучуковыми частицами [1] и таким образом влияют на физико-механические свойства композитов. Недостаточная изученность радикальной прививки виниловых мономеров на полибутиадиен (ПБ) связана прежде всего с трудностью отделения насыщенных боковых цепей от непредельной основы. Существует несколько способов разрушения каучука в привитых сополимерах [2–8]. Однако одни из них не обеспечивают избирательности процесса, так как при деструкции полибутиадиена затрагиваются и насыщенные привитые цепи, что приводит к заниженным значениям их ММ [2–5]. При применении других [6–8], предполагающих добавление бензальдегида (БА) для защиты боковых ветвей, каучуковая основа разрушается не полностью в результате эпоксидирования части двойных связей бензоильными радикалами [9], что приводит к образованию нерастворимых продуктов. Ранее [10] нами была показана необходимость строгой дозировки защитных агентов. Определено, что при окислении гидроперекисью изопропилензола при комнатной температуре оптимальным является соотношение 10 мл БА на 1 г ПБ, а при 353° К – 30 мл БА на 1 г ПБ.

Цель настоящей работы – дальнейшее усовершенствование методики окислитель-