

ДИСКУССИИ

УДК 541(49+64):532.77:539:199

© 1990 Р. Е. Барейс

Комментарии к статьям Э. Уринова и др.
 «МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИМЕРА
 ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С КРОТОНОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ
 И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ 3d-ПЕРЕХОДНОГО РЯДА
 В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ»
 и «НЕКОТОРЫЕ КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ
 ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ПОЛИВИНИЛКАПРОЛАКТАМА
 И ИХ СОПОЛИМЕРА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ»

Две статьи, недавно опубликованные в журнале «Высокомолекулярные соединения» Уриновым и др. [1, 2], побуждают к некоторым комментариям. В работе [1] авторы описывают определение константы $K_{[\eta]}$ и показателя степени $a_{[\eta]}$ в уравнении Куна – Марка – Хаувинка – Сакурады (КМХС)

$$[\eta] = K_{[\eta]} M^{a_{[\eta]}} \quad (1)$$

($[\eta]$ – характеристическая вязкость, M – ММ) для фракций поли(N-винил-2-пирролидона), поли(N-винил-ε-капролактама) и статистического сополимера [поли(N-винил-2-пирролидон) – (N-винил-ε-капролактама)] (50:50 мол.%) в растворах ДМФА, воды и этанола. Далее авторы использовали соотношение Бурхарда – Штокмаера – Фиксмана (БШФ) [3, 4] для определения невозмущенных размеров макромолекулы и вычисляли размер статистического сегмента Куна и стерического фактор σ этих полимеров. Хотя авторы утверждают, что отношения средневесовой и среднечисленной ММ используемых полимерных фракций составляют $1,7 \leq \bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 2$, они не учитывают и даже не принимают в расчет какую-либо поправку для данной полидисперсности, хотя процедуры определения поправок на полидисперсность для обоих соотношений (КМХС и БШФ) известны довольно давно.

В 1943 г. Флори [5] обнаружил, что ММ, используемая в уравнении КМХС (1), должна быть средневязкостной $\bar{M}_{[\eta]}$

$$\bar{M}_{[\eta]} = \left(\sum_i w_i M_i^{a_{[\eta]}} \right)^{1/a_{[\eta]}} \quad (2)$$

где w_i – весовая доля полимерной фракции с M_i в случаях, когда полимеры или полимерные фракции введены как полидисперсные, т. е. имеют конечную ширину ММР [6, 7]. В соответствии с «принципом соответствующих сред» [7, 8], для получения точных значений $K_{[\eta]}$ и $a_{[\eta]}$ экспериментально определенная средневесовая характеристическая вязкость [6, 7] должна быть скоррелирована со средневязкостной ММ $\bar{M}_{[\eta]}$. Если вместо $\bar{M}_{[\eta]}$ для определения $K_{[\eta]}$ и $a_{[\eta]}$ из уравнения (1) использовать средневесовую ММ \bar{M}_w , то для получения правильных значений $K_{[\eta]}$ и $a_{[\eta]}$ можно использовать поправочный фактор полимолекулярности или по крайней мере оценить ошибку, внесенную при их определении. К сожалению, авторы работы [1] не привели численные значения среднечисленных ММ индивидуальных фракций, которые они использовали для определения $K_{[\eta]}$ и $a_{[\eta]}$. Таким образом, они утверждают, что только общее значение $1,7 \leq \bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 2,0$ может быть использовано для оценки ошибки, внесенной полидисперсностью. В соответствии с табл. 1.1 работы [9] поправочный фактор q в выражении

$$[\eta] = K_{[\eta]} \bar{M}_w^{a_{[\eta]}} q_{\text{КМХС}, \bar{M}_w} \quad (3)$$

составляет $q_{\text{КМХС}, \bar{M}_w}^{\text{ШЗ}} = 0,9546 (0,9455)$ для $a_{[\eta]} = 0,6$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,7 (2,0)$ при условии, что фракции имеют ММР Шульца – Зимма (ШЗ). Близкие значения для поправоч-

ного фактора получены в случае логарифмического (LN) ММР ($q_{\text{КМХС}, \bar{M}_w}^{\text{LN}} = 0,9408$

(0,9234) для $a_{[\eta]} = 0,6$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,7$ (2,0)). Это свидетельствует о том, что поправка на полидисперсность к уравнению КМХС для $1,7 \leq \bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 2,0$ не чувствительна к типу ММР [10]. Таким образом, хотя соответствующая оценка ошибок, вносимых полидисперсностью, дала бы знание \bar{M}_w/\bar{M}_n каждой индивидуальной фракции, можно видеть, что ошибка в расчете $K_{[\eta]}$ без учета полидисперсности должна быть $\sim 5\%$. Хотя на первый взгляд такая ошибка сравнима или даже меньше общей экспериментальной ошибки, это обстоятельство не может быть аргументом против необходимости применения поправки на полидисперсность.

Аналогично (что известно с 1971 г.) при использовании \bar{M}_w в уравнении БШФ для определения невозмущенных размеров макромолекул в полимолекулярных образцах необходимо применять поправочный фактор полидисперсности $q_{\text{БШФ}}$ [11]

$$[\eta]/(\bar{M}_w^{1/2} q_{\text{БШФ}}) = K_{\text{БШФ}} + 0,51 B \Phi_0 \bar{M}_w^{1/2} / q_{\text{БШФ}} \quad (4a)$$

или

$$[\eta]/\bar{M}_w^{1/2} = K_{\text{БШФ}} q_{\text{БШФ}} + B_{\text{БШФ}} \bar{M}_w^{1/2}, \quad (4б)$$

где $K_{\text{БШФ}} = \Phi_0 ((r^2)_0/M)^{1/2}$; $B_{\text{БШФ}} = 0,51 B \Phi_0$; $\Phi_0 = 2,5 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ (константа Флори [12]); $(r^2)_0$ — невозмущенное среднее квадратичное расстояние между концами цепи.

Численные значения для $q_{\text{БШФ}}$ приведены в работах [9, 10] и составляют 0,9507 и 0,9400 для $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,7$ и 2,0 для ММР, Шульца — Зимма или 0,9358 и 0,9170 для логарифмического ММР соответственно. Таким образом, ошибки при определении невозмущенных размеров в работе [1] (см. выражение (4б)) составляют 5–8%.

Аналогичные замечания относятся и ко второй работе [2], где авторы привели определение $K_{[\eta]}$, $a_{[\eta]}$, K_S , a_S , K_D и a_D в следующих соотношениях с ММ \bar{M}_{SD} , вычисленным из уравнения Сведберга [13]

$$[\eta] = K_{[\eta]} \bar{M}_{SD}^{a_{[\eta]}} \quad (5)$$

$$S = K_S \bar{M}_{SD}^{a_S} \quad (6)$$

$$D = K_D \bar{M}_{SD}^{a_D}, \quad (7)$$

где S — коэффициент седиментации, экстраполированный к концентрации $c=0$; D — коэффициент диффузии, экстраполированный к $c=0$; K_S , K_D , a_S и a_D — константы и показатели степени в зависимостях S и D от M соответственно. В соответствии с табл. 1.5–1.10 работы [10] полидисперсная поправка в уравнении (5) зависит также от вида усреднения S и D , используемых при вычислении \bar{M}_{SD} . Например, применение так называемой дважды средневесовой ММ $\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w}$, вычисленной из средневесового коэффициента седиментации \bar{S}_w и средневесового коэффициента диффузии \bar{D}_w , дает поправочный фактор полидисперсности $q_{\text{КМХС}, \bar{S}_w \bar{D}_w}$:

$$[\eta] = K_{[\eta]} \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w}^{a_{[\eta]}} q_{\text{КМХС}, \bar{S}_w \bar{D}_w} \quad (8)$$

Для $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,0$ и $a_{[\eta]} = 0,6$ таблицы¹ 1.5 и 1.6 дают $q_{\text{КМХС}, \bar{S}_w \bar{D}_w}^{\text{ШЗ}} = 1,2051$ ШЗ — ММР

и $q_{\text{КМХС}, \bar{S}_w \bar{D}_w}^{\text{LN}} = 1,2457$ для LN-ММР полимерных фракций, т. е. ошибки, вносимые

неучетом полидисперсности, значительно выше, чем обычные экспериментальные ошибки. Таблицы 1.7–1.10 работы [10] дают численные значения для поправочных факторов, используемых в случае применения усредненного по площади коэффициента диффузии \bar{D}_A [6] или z -среднего \bar{D}_z для вычисления ММ ($\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_A}$, $\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_z}$ соответственно).

В случае использования коэффициента седиментации для максимума градиентных кривых, полученных в ультрацентрифуге с оптической регистрацией по показателю преломления $\bar{S}_{\text{макс}}$, может быть проведена непосредственная коррекция полидисперсности, как описано в работе [14].

Не опубликованы пока полидисперсные поправки для уравнений (6) и (7), т. е. с ММ \bar{M}_{SD} . Поэтому для этих зависимостей (коэффициента седиментации и коэффициента диффузии от ММ) в приложении проведены вычисления поправочных факторов $q_{\bar{S}_w \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w}}$, $q_{\bar{D}_w \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w}}$ соответственно для двух случаев: для ММ $\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w}$, определенной из \bar{S}_w и \bar{D}_w (дважды средневесовая ММ) и $\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_A}$, определенной с использованием \bar{S}_w и усредненного по площади коэффициента диффузии \bar{D}_A [6]. Соответственно для ШЗ — ММР уравнение (VI) приложения приводит (см. приложение работы [15]) к следующему выражению:

$$q_{\bar{S}_w \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w}}^{\text{ШЗ}} = \frac{[\Gamma((3k - a_{[\eta]} + 5)/3)]^{(1+a_{[\eta]})/3} [\Gamma((3k + 2 - a_{[\eta]})/3)]^{(2-a_{[\eta]})/3}}{\Gamma(k + 1)}, \quad (9)$$

¹ В работе [2] утверждается, что отношение z -средней и средневесовой ММ исследованных полимерных фракций составляет $2,5 \leq \bar{M}_z/\bar{M}_w \leq 3,5$. Для вычисления \bar{M}_w/\bar{M}_n из \bar{M}_z/\bar{M}_w см. работу [6].

где $\Gamma(\)$ – гамма-функция (см. работы [10, 15]) и $k=1/(\bar{M}_w/\bar{M}_n-1)$, и для LN-MMP уравнение (VI) приложения дает (см. приложение работы [15]).

$$q_{\bar{S}_w \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_w}^{LN} = (\bar{M}_w/\bar{M}_n)^{\frac{3a_{[\eta]} - 3a_{[\eta]}^2 + 4}{54}} \quad (10)$$

Уравнение (X) приложения преобразуется для ШЗ – MMP в (см. приложение работы [15])

$$q_{\bar{D}_A \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_A}^{ШЗ} = \frac{[\Gamma((3k+5-a_{[\eta]})/3)]^{(a_{[\eta]}+1)/3} [\Gamma((6k+7+a_{[\eta]})/6)]^{(2a_{[\eta]}-4)/3}}{[\Gamma(k+1)]^{a_{[\eta]}-1}} \quad (11)$$

и для LN-MMP в

$$q_{\bar{D}_A \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_w}^{LN} = (\bar{M}_w/\bar{M}_n)^{(a_{[\eta]}^3 - 2a_{[\eta]}^2 - a_{[\eta]} + 2)/36} \quad (12)$$

Для случая использования $\bar{S}_{\text{макс}}$ вместо \bar{S}_w см. работу [14].

Для $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3,0$ и $a_{[\eta]}=0,6$ (см. работу [2]) получены следующие численные значения для соответствующих поправочных факторов:

$$q_{\bar{S}_w \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_w}^{ШЗ} = 1,1304, \quad q_{\bar{S}_w \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_w}^{LN} = 1,1008$$

$$q_{\bar{D}_A \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_A}^{ШЗ} = 1,0193, \quad q_{\bar{D}_A \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_A}^{LN} = 1,0277$$

Таким образом, если не учитывать полидисперсность, ошибки будут особенно существенны при установлении зависимости между коэффициентом седиментации и ММ с использованием \bar{S}_w и $\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w}$; ошибки же, вызванные полидисперсностью, при анализе зависимости между коэффициентом диффузии и ММ с использованием \bar{D}_A и $\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_A}$ незначительны.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В соответствии с «принципом соответствующих средних» в каждой зависимости свойства от ММ, например в уравнениях типа (1), (5)–(7), должны быть использованы соответствующие усреднения. Таким образом, средневесовая характеристическая вязкость $[\eta]_w$

$$[\eta]_w = [\eta] = \sum_i w_i [\eta]_i \quad (I)$$

и средневязкостная ММ $\bar{M}_{[\eta]}$ в соответствии с уравнением (2) есть соответствующие усреднения в отношении зависимости КМХС (1). Определение $[\eta]_w$, $\bar{M}_{[\eta]}$ образцов ряда полимергомологов любой ширины и типа MMP приведет к таким же численным значениям $K_{[\eta]}$ и $a_{[\eta]}$ в уравнении (1), как если бы использовались монодисперсные полимерные фракции [8].

Соответствующие усреднения в уравнении (6), допуская, что средневесовой коэффициент седиментации

$$\bar{S}_w = \sum_i w_i S_i \quad (II)$$

и средневесовой коэффициент диффузии

$$\bar{D}_w = \sum_i w_i D_i \quad (III)$$

определяются экспериментально (см., например, работу [6]), могут быть найдены путем введения фактора q в уравнение (6)

$$\bar{S}_w = K_S \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w}^{a_S} q_{\bar{S}_w \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_w} = K_S (\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w} q_{\bar{S}_w \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_w}^{1/a_S})^{a_S} \quad (IV)$$

Здесь \bar{S}_w и $\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w} q_{\bar{S}_w \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_w}^{1/a_S}$ – соответствующие усреднения по отношению к уравнению (IV), где $q_{\bar{S}_w \bar{M} \bar{S}_w \bar{D}_w}$ называется поправочным фактором полидисперсности к уравнению (4). Введение выражения дважды средневесовой ММ в соответствии с работой [6]

$$\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w} = \frac{\sum_i w_i M_i^{a_S}}{\sum_i w_i M_i^{a_D}} \quad (\text{V})$$

и уравнения (II) в уравнение (IV) дает следующее выражение:

$$\sum_i w_i S_i = K_S \left(\frac{\sum_i w_i M_i^{a_S}}{\sum_i w_i M_i^{a_D}} \right)^{a_S} q_{\bar{S}_w \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w}}$$

Принимая во внимание $S_i = K_S M_i^{a_S}$ и показатели степени Рула [6, 16], в соответствии с которыми $a_S = (2 - a_{[\eta]})/3$ и $a_D = -(a_{[\eta]} + 1)/3$, преобразование дает

$$q_{\bar{S}_w \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_w}} = \frac{\left(\sum_i w_i M_i^{-(a_{[\eta]}+1)/3} \right)^{(2-a_{[\eta]})/3}}{\left(\sum_i w_i M_i^{(2-a_{[\eta]})/3} \right)^{-(1+a_{[\eta]})/3}} \quad (\text{VI})$$

Соответственно поправочный фактор $q_{\bar{D}_A \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_A}}$ к уравнению (7)

$$\bar{D}_A = K_D \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_A}^{a_D} q_{\bar{D}_A \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_A}} = K_D \left(\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_A} \right)^{1/a_D} q_{\bar{D}_A \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_A}}^{a_D} \quad (\text{VII})$$

получается путем введения (VIII) и (IX) [6]

$$\bar{D}_A = \left(\sum_i w_i D_i^{-0,5} \right)^{-2} \quad (\text{VIII})$$

$$\bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_A} = \left(\sum_i w_i M_i^{a_S} \right) \left(\sum_i w_i M_i^{-0,5a_D} \right)^2 \quad (\text{IX})$$

в уравнение (VII), а также с учетом $D_i = K_D M_i^{a_D}$ и показателей степени Рула и выполнением соответствующего преобразования

$$q_{\bar{D}_A \bar{M}_{\bar{S}_w \bar{D}_A}} = \left(\sum_i w_i M_i^{(2-a_{[\eta]})/3} \right)^{(a_{[\eta]}+1)/3} \left(\sum_i w_i M_i^{(a_{[\eta]}+1)/3} \right)^{2(a_{[\eta]}-2)/3} \quad (\text{X})$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уринов Э., Кургизбаева М. Ю., Косимов А. С., Рашидова С. О. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 607.
2. Уринов Э., Абдулаев Ф. Т., Мирзаев У. М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 602.
3. Burchard W. // Makromolek. Chem. 1961. V. 50. № 1. S. 20.
4. Stockmayer W. H., Fixman M. // J. Polymer Sci. C. 1963. V. 1. № 1. P. 137.
5. Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 3. P. 372.
6. Elias H.-G., Bareiss R., Watterson J. G. // Advances Polymer Sci. 1973. V. 11. P. 111.
7. Bareiss R. E. // Chem. Ztg. 1981. V. 105. № 1. P. 97.
8. Bareiss R. E. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. № 6. S. 1509.
9. Bareiss R. E. // Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1975. P. 111.
10. Bareiss R. E. // Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1989.
11. Sutter W., Kuppel A. // Makromolek. Chem. 1971. V. 149. № 1. P. 271.
12. Bareiss R. E. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1981. V. 2. № 8. P. 523.
13. Svedberg T. // Kolloid-Z. und Z. für Polymer. 1925. B. 36. № 1. S. 53.
14. Petrus V., Bohdanecku M., Bareiss R. E. // Polymer Commun. in press.
15. Bareiss R. E. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. № 6. S. 1761.
16. Bareiss R. E. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. № 7. S. 1623.

Редакция журнала «Die Makromolekulare Chemie»
Майнц, ФРГ

Поступила в редакцию
09.06.89