

determination of the optimal conditions of preparation of high-tensile and high-modulus samples is proposed. Using of the worked out techniques and laboratory plants for formation and testing requires 2-3 g of a material and 2-5 days for the studies.

УДК 541 (24+64+183)

© 1992 г. П. Н. Лавренко

## СПОСОБ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОСТИ ПО ДАННЫМ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

Предложен новый метод обработки седиментационных данных, обеспечивающий надежное исключение диффузионных и концентрационных эффектов на основе линейных аппроксимаций и приводящий к получению параметров полидисперсности  $M_w/M_n$  и  $M_w/M_v$ . Метод наиболее эффективен в применении к полимерам с сильными межмолекулярными гидродинамическими взаимодействиями.

Скоростное ультрацентрифугирование является известным абсолютным методом характеристики неоднородности полимера [1]. Эффективность метода определяется чувствительностью коэффициента седиментации  $S$  к изменению ММ и в значительной степени надежностью исключения диффузионных и концентрационных эффектов, искажающих форму седиментационной границы. Возможное решение последней задачи, основанное на линейных аппроксимациях, представлено в настоящей работе.

В классическом методе скоростной седиментации макроскопический поток полимерных молекул в центробежном поле ультрацентрифуги приводит, как известно, к образованию границы раздела между раствором и растворителем (называемой седиментационной границей), которая мигрирует в радиальном направлении со скоростью оседания (или всплытия) отдельных макромолекул и расплывается во времени. Под формой границы подразумевается распределение смещений  $x$  макромолекул в области седиментационной границы  $(1/c_0)(dc/dx)$ , где  $c_0$  — исходная концентрация полимера в растворе.

Обозначим через  $\overline{\sigma_x^2}$  дисперсию этого распределения

$$\overline{\sigma_x^2} = \overline{x^2} - (\overline{x})^2 = (m_2 / m_0) - (m_1 / m_0)^2$$

$$m_i = (1 / c_0) \int_0^\infty x^i (dc / dx) dx$$

Здесь  $m_i$  — момент  $i$ -го порядка распределения смещений,  $x$  — расстояние, отсчитываемое от оси вращения ротора, а пределы интегрирования  $(0, \infty)$  ограничены размерами кюветы. Для нормированного ( $m_0 = 1$ ) распределения смещений величина  $\overline{\sigma_x^2}$  совпадает со вторым центральным ( $m_1 = 0$ ) моментом.

Расширение седиментационной границы во времени связано с неоднородностью полимера по  $S$  и диффузионным расплыванием концентрационной границы. Обозначим через  $\overline{\sigma_{xs}^2}$  и  $\overline{\sigma_{xD}^2}$  вклады этих явлений в дисперсию седиментационной границы и примем постулат о независимости седиментационного и диффузионного потоков [2, 3], верный при  $c \rightarrow 0$

$$\overline{\sigma_x^2} = \overline{\sigma_{xD}^2} + \overline{\sigma_{xs}^2}, \quad (1)$$

где  $\overline{\sigma_{xD}^2} = 2Dt$ ,  $D$  — коэффициент поступательной диффузии,  $t$  — время седиментации.  $\overline{\sigma_{xs}^2}$

связана с дисперсией  $\sigma_S^2$  распределения коэффициентов  $S$ , характеризующей неоднородность образца и являющейся искомой величиной. Используя определение  $S$  в форме

$$x = x_0 \exp(\omega^2 St), \quad (2)$$

составляя выражение для разности смещений  $\Delta x$  и разлагая экспоненты в ряды по степеням  $(\omega^2 St)$ , несложно получить [4]

$$\overline{\sigma_{xs}^2} = x_m^2 \omega^4 t^2 \overline{\sigma_S^2} \quad (3)$$

Здесь  $x_m$  — расстояние до максимума седиментационной кривой,  $\omega = 2\pi n/60$  — угловая скорость вращения ротора,  $n$  — число оборотов ротора в минуту.

В отсутствие концентрационной зависимости седиментации, согласно уравнению (1),  $\overline{\sigma_x^2}$  является квадратичной функцией времени, и расчет  $\overline{\sigma_S^2}$  относительно прост

$$\overline{\sigma_S^2} = (\overline{\sigma_x^2} - 2Dt) / x_m^2 \omega^4 t^2 \quad (4)$$

Требуется рассчитать  $\overline{\sigma_x^2}$  в момент времени  $t$  и знать  $D$ , который можно определить независимо в диффузионном опыте или в аналитической ультракентрифуге при малом  $n$ .

Проведение эксперимента в кювете с искусственно образуемой седиментационной границей требует введения поправки  $\sigma_0^2$ , характеризующей неидеальность наслаждания [5]

$$\overline{\sigma_S^2} = (\overline{\sigma_x^2} - \sigma_0^2 - 2Dt) / x_m^2 \omega^4 t^2$$

Сложнее расчет  $\overline{\sigma_S^2}$  в случае концентрационно зависимой седиментации. Макромолекулы, которые в ходе эксперимента оказываются в области пониженной концентрации, в соответствии с характером зависимости  $S(c)$  (падение  $S$  с ростом  $c$ ) седimentируют быстрее, чем молекулы в области более высокой  $c$ . В результате седиментационная граница становится более узкой (так называемые эффекты самообострения для гомогенных и Джонстона — Огстона для полидисперсных образцов), что можно описать введением в выражение (1) функций  $f$  и  $\varphi$

$$\overline{\sigma_x^2} = \overline{\sigma_{xD}^2} / f + \overline{\sigma_{xS}^2} / \varphi \quad (5)$$

Влияние этих эффектов ослабевает с уменьшением  $c$  и может быть исключено подбором подходящей линейной аппроксимации и экстраполяции к  $c = 0$ . Близкой к линейной оказалась экстраполяция<sup>1</sup>  $\sigma_x$  к  $\Delta S \rightarrow 0$  с последующим исключением диффузионных эффектов по уравнению (4) [6]. Однако в области малых  $c$  эта экстраполяция не всегда линейна.

Среди более линейных аппроксимаций — метод Гралена, основные положения которого изложены ниже.

Метод Гралена — Эрикссона [3, 7]. Введем понятие ширины седиментационной границы как отношение площади кривой к ее высоте

$$B = \int_{x_0}^{\infty} (dc / dx) dx / (dc / dx)_m, \quad (6)$$

где  $(dc/dx)_m$  — ордината максимума кривой. Мерой полидисперсности является начальный наклон  $dB / dx = \lim_{x_m \rightarrow x_0} (dB / dx)_m$ , а при его зависимости от  $c$  — экстраполированная к  $c = 0$  величина, получаемая по данным нескольких опытов при разных  $c$ ,

$$(dB / dx)_{c=0} = \lim_{c \rightarrow 0} (dB / dx)$$

Такое исключение концентрационных эффектов было дополнено учетом диффузии путем вычитания диффузионной дисперсии седиментационной границы [3]

$$(dB / dx)_{c=0} = \lim_{c \rightarrow 0} \lim_{x_m \rightarrow x_0} d [(B^2 - 4\pi Dt)^{1/2}] / dx_m \quad (7)$$

<sup>1</sup> Нижне под значком  $\sigma_x$  подразумевается  $(\overline{\sigma_x^2})^{1/2}$ .

Величина  $(dB/dx)_c = 0$  может служить характеристикой неоднородности полимера по коэффициентам седиментации и, следовательно, его MMP [8].

Существенным недостатком метода является требование  $B^2 \geq 4\pi Dt$ .

В растворах полимеров с сильной зависимостью  $S(c)$  это условие часто не выполняется [6], особенно для полугибких макромолекул с сильным межмолекулярным гидродинамическим взаимодействием [9]. Но более существенным замечанием является то, что уравнение (1) верно лишь при  $S \neq S(c)$  или  $c = 0$ . Это значит, что в выражении (7) из  $B^2$  вычитать следует не  $4\pi Dt$ , а  $4\pi Dt/f$  (см. уравнение (5)), т. е. априори неизвестную величину, учитывающую самообострение седиментационной границы. Следовательно, способ учета диффузии, предложенный Эрикссоном [3], неприменим в случае концентрационно зависимой седиментации.

Тем не менее экспериментальным фактом является то, что зависимость  $B$  от  $x_m$  очень часто прямолинейна, причем в широкой области концентраций. Этую закономерность можно было бы использовать в седиментационном анализе неоднородности полимера. Например, исключая диффузию не до, а после учета концентрационных эффектов, и полнее описывая для этого зависимость ширины седиментационной границы от  $x_m$  при  $c \rightarrow 0$ .

**Предлагаемый метод.** Рассмотрим стандартное отклонение распределения смещений  $\sigma_x$  и его изменение во времени (тождественное изменению  $B$  по Гранену). Наклон зависимости  $\sigma_x$  от  $x_m$  при  $c \rightarrow 0$  обозначим через

$$(\sigma_x / dx_m)_0 = \lim_{c \rightarrow 0} (\sigma_x / dx_m)$$

Поскольку  $\sigma_{x0} \rightarrow 0$  при  $x_m \rightarrow x_0$ , то  $\sigma_{x0} = (\sigma_x / dx_m)_0 (x_m - x_0)$ . Подставим  $\sigma_{x0}$  в уравнение (1), справедливо при  $c = 0$

$$\overline{\sigma}_S^2 = [(d\sigma_x / dx_m)_0^2 (x_m - x_0)^2 - 2Dt] / x_m^2 \omega^4 t^2$$

Используя выражение (2), заменим  $t$  на  $x_m$ . При  $\omega^2 S_f \ll 1$  получим  $t = (\omega^2 S)^{-1} (x_m - x_0) / x_0$  и

$$\overline{\sigma}_S^2 = [(d\sigma_x / dx_m)_0^2 (x_m - x_0)^2 - (\omega^2 S_0)^{-1} 2D \ln(x_m / x_0)] / [x_m^2 S_0^{-2} \ln^2(x_m / x_0)] \quad (8)$$

Здесь  $x_m$  — средняя абсцисса седиментационной границы в диапазоне определения ее ширины. Заметим, однако, что выражение (1) и, следовательно, уравнение (8) должны выполняться при всех  $t$ , т. е. при любых  $x_m$ . Принимая в качестве среднего  $x_m = 6,3$  и  $x_0 = 6,0$  см, получим

$$\overline{\sigma}_S^2 / S_0^2 = 0,95 (d\sigma_x / dx_m)_0^2 - D / \omega^2 S_0 \quad (9)$$

Вариация  $x_m$  слабо сказывается на численном коэффициенте при  $(d\sigma_x / dx_m)_0$ , а вычитаемое представляет собой вклад диффузионного расплывания седиментационной границы во времени.

Из выражения (9) следует также, что при  $S \neq S(c)$  или  $c = 0$  (условие выполнимости уравнения (8))  $(d\sigma_x / dx_m)_0 = \text{const}$ , т. е. ширина границы растет во времени пропорционально пройденному пути, а их отношение при  $D = 0$  равно относительной величине стандартного отклонения распространения коэффициентов  $S_0$ . Однако линейность зависимости  $\sigma_x$  от  $x_m$  при  $S = S(c)$  и конечных концентрациях (результат, обнаруженный Граненом [7]) еще ждет своего объяснения.

Таким образом, определение  $d\sigma_x / dx_m$  при  $c \rightarrow 0$ , выполняемое путем линейных экстраполяций, с последующим исключением диффузии согласно выражениям (8), (9), приводит к получению абсолютной характеристики неоднородности образца по коэффициентам седиментации  $\overline{\sigma}_S^2 / S_0^2$ . Дисперсии распределений  $S_0$  и  $M$  полимолекулярного образца связаны между собой выражением [4]

$$\overline{\sigma}_M^2 / M_w^2 = (1 - b)^{-2} \overline{\sigma}_S^2 / S_0^2,$$

где  $b$  — коэффициент уравнения  $S_0 = KM^{1-b}$ , и  $\overline{\sigma}_M^2 / M_w^2 = M_z / M_w - 1$ . Переход к иным параметрам MMP и коэффициентам полидисперсности полимера выполняется с помощью известных [10] соотношений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Svedberg T., Pedersen K. O. Die Ultrazentrifuge. Dresden, 1940.
2. Бреслер С. Е., Френкель С. Я.//Журн. теорет. физики. 1953. Т. 23. № 9. С. 1502.
3. Eriksson A. F. V.//Acta chem. scand. 1953. V. 7. № 4. Р. 623.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 467.
5. Лавренко П. Н.//Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 12. С. 2787.
6. Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Урилов Э. У.//Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 244.
7. Gralen N. Diss. doct. Univ. Uppsala. Uppsala, 1944.
8. Schachman H. K. Ultracentrifugation in Biochemistry. N. Y., 1959. Р. 133.
9. Lavrenko P. N., Frenkel S. Ya.//J. Polym. Mater. 1991. V. 8. № 2. Р. 89.
10. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979. С. 103; 113.

Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук,  
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
29.11.91

P. N. Lavrenko

### METHOD OF CHARACTERIZATION OF POLYMOLECULARITY FROM THE DATA OF VELOCITY SEDIMENTATION

#### S u m m a r y

New method of treatment of sedimentation data is proposed providing the valid exclusion of diffusional and concentrational effects on the base of linear approximations and resulting in obtaining of polymolecularity parameters  $M_z/M_w$  and  $M_w/M_n$ . The method is most effective when applying to polymers with strong intermolecular hydrodynamic interactions.