

УДК 541.64:535.4

ПОЛУШИРИНА КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ГРАНИЦЫ, НАБЛЮДАЕМОЙ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННОМ ДИФФУЗОМЕТРЕ

© 1993 г. С. В. Бушин, Э. И. Астапенко, К. П. Смирнов

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 20.08.92 г.

Предложен метод количественной оценки полидисперсности полимера по полуширине концентрационной границы, наблюдаемой на поляризационном диффузометре. Метод иллюстрируется данными наблюдений интерференционных кривых, получаемых на поляризационном диффузометре, для двух образцов поли- α -метилстиrolа, растворимых в обычных органических растворителях, и образца *пара*-ароматического полиэфира, растворимого в дихлоруксусной кислоте.

Дисперсия $\langle\sigma^2\rangle$ распределения вещества в области концентрационной границы, характеризующейся нормальной функцией распределения, связана с "полушириной" границы $(\Delta l)_0$ (ширина кривой dc/dx на половине ее высоты) следующей прямой пропорциональной зависимостью [1]:

$$(\Delta l)_0 = 2(2\ln 2)^{1/2} \langle\sigma^2\rangle^{1/2}. \quad (1)$$

Используя поляризационный диффузометр [2] для наблюдения за границей раздела между соприкасающимися растворами получают концентрационную кривую, описываемую уравнением (контур интерференционной полосы)

$$\delta = \frac{h}{\lambda} (c - c_0) \frac{dn}{dc} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{k_i(x-a/2)}}^{\sqrt{k_i(x+a/2)}} e^{-y^2} dy. \quad (2)$$

Здесь δ – разность хода интерферирующих (параллельных) лучей света, разделенных расстоянием a (a – величина двоения шпата), h – толщина оптической кюветы, c и c_0 – концентрации соприкасающихся растворов, n – показатель преломления, λ – длина волны света, x – координата вдоль направления переноса вещества, $k = (2\langle\sigma^2\rangle)^{-1} = (4Dt)^{-1}$ (D – коэффициент диффузии, t – время). При достаточно большом времени диффузии $(\sigma/(a/2)) > 1$ из уравнения (2) для δ можно получить [2]

$$\delta = \delta_m e^{-x^2/2\xi^2}, \quad (3)$$

$$\delta_m = \frac{ah(c - c_0)}{\lambda} \frac{dn}{dc} / \xi \sqrt{2\pi}, \quad (4)$$

$$\xi = \sigma \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{a/2}{\sigma} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (5)$$

Контур интерференционной полосы представляет собой, согласно формулам (3) – (5), гауссову кривую, стандартное отклонение которой ξ не-

сколько превосходит стандартное отклонение σ концентрационной границы. Таким образом, согласно формулам (3) и (5), полуширина Δl концентрационной кривой превосходит полуширину $(\Delta l)_0$ концентрационной границы (кривой dc/dx)

$$\Delta l = (\Delta l)_0 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{a/2}{\sigma} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (6)$$

Однако это различие с течением времени (ростом σ) уменьшается.

Исключая величину ξ из уравнений (3) и (4), находим для интерференционной кривой соотношение

$$\delta = \delta_m e^{-\pi(x\delta_m/Q)^2}. \quad (7)$$

Здесь $Q = (ah(c - c_0)/\lambda)dn/dc$ – площадь, заключенная под интерференционной кривой. Для полуширины интерференционной кривой на основании формулы (7) имеем

$$\Delta l = 2\pi^{-1/2} (\ln 2)^{1/2} (Q/\delta_m). \quad (8)$$

В соотношениях (2) – (8) не учитывается полимолекулярный состав полимера, к анализу молекулярных характеристик которого применяется обычно поляризационный диффузометр. Обобщение уравнения (2) для полимолекулярного вещества проводится в соответствии с весовым характером δ

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{Q}{a} \sum_i w_i \int_{\sqrt{k_i(x-a/2)}}^{\sqrt{k_i(x+a/2)}} e^{-y^2} dy, \quad (9)$$

где w_i – весовая доля фракции полимолекулярного вещества, характеризующейся параметром $k_i = (4D_i t)^{-1}$. Величина δ , согласно выражению (9), является функцией времени t , координаты x и

серии средних коэффициентов диффузии D_1, D_2, D_3, \dots

$$D_1 = (\sum w_i D_i^{-1/2})^{-2}, \quad (10a)$$

$$D_2 = \sum w_i D_i^{-1/2} / \sum w_i D_i^{-3/2}, \quad (10b)$$

$$D_3 = \sum w_i D_i^{-3/2} / \sum w_i D_i^{-5/2}. \quad (10b)$$

Время диффузии t не может быть непосредственно определено из эксперимента, в частности, вследствие неидеальности начальной границы раздела соприкасающихся растворов. В дальнейшем время t не используется при характеристике полимолекулярности вещества из интерференционной кривой. В связи с этим введена новая переменная z

$$z = -\pi \left(\frac{x \delta_m}{Q} \right)^2, \quad (11)$$

позволяющая исключить время t из системы уравнений (9), (11). Тем самым анализ полимолекулярности исследуемого полимера из интерференционной кривой предлагается проводить из соотношения ее геометрических элементов $\Delta l, \delta_m$ и Q .

Функция (9) представлена в виде ряда по степеням z

$$\begin{aligned} \delta = \delta(0) + \delta'(0)z + \delta''(0) \frac{z^2}{2!} + \\ + \delta'''(0) \frac{z^3}{3!} + \dots, \end{aligned} \quad (12)$$

коэффициенты которого

$$\begin{aligned} \delta(0) &= \delta_m, \\ \delta'(0) &= \delta_m (Q/\sqrt{\pi} \delta_m)^3 \sum w_i k_i^{3/2} e^{-k_i a^2/4}, \\ \delta''(0) &= \delta_m (Q/\sqrt{\pi} \delta_m)^5 \sum w_i k_i^{5/2} e^{-k_i a^2/4}, \\ \delta'''(0) &= \delta_m (Q/\sqrt{\pi} \delta_m)^7 \sum w_i k_i^{7/2} e^{-k_i a^2/4} \end{aligned} \quad (13)$$

и т.д.

Величина множителя $Q/\sqrt{\pi} \delta_m$ получена разложением в ряд подынтегральной функции в правой части формулы (9) и последующим интегрированием и усреднением в каждом члене ряда

$$\begin{aligned} \sqrt{\pi} \delta_m / Q &= \sum w_i k_i^{1/2} \times \\ &\times \left\{ 1 - \frac{1}{3} k_i \left(\frac{a}{2} \right)^2 + \frac{1}{5 \times 2!} k_i^2 \left(\frac{a}{2} \right)^4 - \dots \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

Используя в формулах (12) - (14) соотношения (10a) - (10b), получим в результате для описания формы интерференционной кривой соотношение

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta_m} = 1 + \frac{D_1}{D_2} f_1 z + \frac{D_1 D_1}{D_2 D_3} f_2 \frac{z^2}{2!} + \\ + \frac{D_1 D_1 D_1}{D_2 D_3 D_4} f_3 \frac{z^3}{3!} + \dots, \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} f_j = 1 + \sum_i C_{ij} \left(\frac{D_1}{D_2}; \frac{D_1}{D_3}; \dots \right) \left(\frac{\sqrt{\pi} a \delta_m}{2Q} \right)^{2i}, \\ j = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (16)$$

$C_{ij}(D_1/D_2; D_1/D_3; \dots)$ - коэффициенты, зависящие только от отношений средних коэффициентов диффузии D_1/D_j ($j = 2, 3, \dots$). Для коэффициентов f_j при достаточно большом времени диффузии, определяемом неравенством $\delta_m \leq Q/2a$, практически имеем $f_1 \equiv f_2 \equiv f_3 \equiv \dots \equiv 1$. При этом соотношение (12) принимает вид

$$\frac{\delta}{\delta_m} = 1 + \frac{D_1}{D_2} z + \frac{D_1 D_1}{D_2 D_3} \frac{z^2}{2!} + \frac{D_1 D_1 D_1}{D_2 D_3 D_4} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (17)$$

В качестве главного члена зависимости (17) $\delta/\delta_m = f(z)$ при незначительной полидисперсности можно выделить экспоненциальный член

$$e^{(D_1/D_2)z}$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta_m} = e^{(D_1/D_2)z} + \left[\frac{D_1 D_1}{D_2 D_3} - \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^2 \right] \frac{z^2}{2!} + \\ + \left[\frac{D_1 D_1 D_1}{D_2 D_3 D_4} - \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^3 \right] \frac{z^3}{3!} + \dots = e^{(D_1/D_2)z} + \\ + R(z; \frac{D_1}{D_2}; \frac{D_1}{D_3}; \frac{D_1}{D_4}; \dots). \end{aligned} \quad (18)$$

Действительно, остаточный член R пренебрежимо мал $R \approx 0$ при $D_1/D_2 \leq 1.1$ в практической области $|z| \leq 1$, и тогда

$$\frac{\delta}{\delta_m} = e^{(D_1/D_2)z}. \quad (19)$$

Последнее соотношение отличается от формулы (7), справедливой для монодисперсного вещества, лишь появлением в показателе степени сомножителя D_1/D_2 . В этом случае полуширина интерференционной кривой равна (ср. с формулой (8))

$$\Delta l = 2\pi^{-1/2} (\ln 2)^{1/2} (Q/\delta_m) (D_1/D_2)^{-1/2}. \quad (20)$$

При более высоких величинах D_1/D_2 для получения полуширины интерференционной кривой необходимо конкретизировать тип распределения

ния полимера по молекулярным массам. В дальнейшем рассматривается распределение Шульца–Зимма. Коэффициенты уравнения (17) найдены для этого распределения, исходя из следующих формул для отношений средних коэффициентов диффузии:

$$\begin{aligned} D_1/D_2 &= \Gamma^2 (1+y) \Gamma \times \\ &\times (1+y + \frac{3}{2}b)/\Gamma^3 (1+y + \frac{b}{2}), \end{aligned} \quad (21a)$$

$$\begin{aligned} D_1/D_3 &= \Gamma^2 (1+y) \Gamma \times \\ &\times (1+y + \frac{5}{2}b)/\Gamma^2 (1+y + \frac{b}{2}) \Gamma (1+y + \frac{3}{2}b), \end{aligned} \quad (21b)$$

$$\begin{aligned} D_1/D_4 &= \Gamma^2 (1+y) \Gamma \times \\ &\times (1+y + \frac{7}{2}b)/\Gamma^2 (1+y + \frac{b}{2}) \Gamma (1+y + \frac{5}{2}b), \end{aligned} \quad (21b)$$

где $y^{-1} = M_w/M_n - 1$ – параметр полидисперсности Шульца (M_n и M_w – среднечисленная и средневесовая ММ соответственно), b – показатель степени уравнения $D = KM^{-b}$. Полагая затем величину

Таблица 1. Величины отношений D_1/D_2 для распределения Шульца–Зимма по ММ при различных величинах параметра полидисперсности M_w/M_n (или параметра y) и показателя степени b в уравнении $D = KM^{-b}$

| M_w/M_n | y | D_1/D_2 при b | | |
|-----------|------|-------------------|-------|--------|
| | | 0.5 | 0.6 | 0.7 |
| 1.050 | 20 | 1.009 | 1.013 | 1.018 |
| 1.100 | 10 | 1.017 | 1.025 | 1.034 |
| 1.133 | 7.5 | 1.023 | 1.033 | 1.044 |
| 1.200 | 5 | 1.033 | 1.047 | 1.064 |
| 1.400 | 2.5 | 1.058 | 1.082 | 1.1115 |
| 1.500 | 2 | 1.068 | 1.098 | 1.131 |
| 2.000 | 1 | 1.106 | 1.151 | 1.203 |
| 2.333 | 0.75 | 1.123 | 1.175 | 1.236 |
| 3.000 | 0.5 | 1.146 | 1.208 | 1.280 |
| 6.000 | 0.2 | 1.189 | 1.268 | 1.360 |

правой части уравнения (17) равной $1/2$, а в левой части раскрывая переменную z , согласно соотношению

$$z = -\frac{\pi}{4} \left(\frac{\delta_m \Delta l}{Q} \right)^2, \quad (22)$$

получим уравнение, из которого найдены величины Δl для серии значений M_w/M_n в интервале 1.05–6.0 при значениях $b = 0.5; 0.6$ и 0.7 . Результаты расчета представлены соотношением

$$\begin{aligned} \Delta l &= 2\pi^{-1/2} (\ln 2)^{1/2} (Q/\delta_m) \times \\ &\times [1 + 0.921 (D_1/D_2 - 1)]^{1.059}^{-1/2}. \end{aligned} \quad (23)$$

Соотношения (20) и (23) позволяют из геометрических характеристик Δl , δ_m , Q интерференционных кривых, наблюдаемых на поляризационном диффузометре, получить величины отношений D_1/D_2 моментов распределений молекул полимерных образцов по коэффициентам диффузии с последующим превращением их в отношения средневесовой и среднечисленной ММ. Последнее может быть выполнено по формуле (21a) в рамках распределения Шульца–Зимма. Результаты расчета величин D_1/D_2 для серии значений M_w/M_n при значениях $b = 0.5; 0.6$ и 0.7 представлены в табл. 1.

Предложенным методом проанализированы полимолекулярные свойства для двух образцов поли- α -метилстиrola (ПМС), охарактеризованных ранее по полидисперсности из анализа формы седиментационной границы [3]. Гидродинамические характеристики исследованных полимеров $[\eta]$, S_0 , D_0 , величины M_{SD} и характеристики полидисперсности M_w/M_n и M_z/M_w по данным работы [3] представлены в табл. 2. Из сопоставления величин M_w/M_n и M_z/M_w для ПМС-1 и ПМС-2 следует [3], что ММР этих образцов близко к распределению Шульца–Зимма.

Концентрационная граница образована подсливанием раствора ПМС под чистый растворитель в стеклянной кювете, описанной в работе [2], длина которой по ходу луча света составляла 3 см. Исследования обоих образцов ПМС прове-

Таблица 2. Гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики образцов поли- α -метилстиrola (ПМС) в циклогексане при 25°C и фенилзамещенного *пара*-ароматического полиэфира (*n*-АПЭ) в дихлоруксусной кислоте при 25°C

| Полимер | $[\eta] \times 10^3$, м ³ /кг | $S_0 \times 10^{13}$, с | $D_0 \times 10^{11}$, м ² /с | $M_{SD} \times 10^{-3}$ | M_w/M_n | M_z/M_w | D_1/D_2 | $(M_w/M_n)_D$ |
|----------------|---|--------------------------|--|-------------------------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| ПМС-1 | 0.65 | 16.6 | 1.45 | 930 | 1.015 | 1.015 | 1.01 ± 0.01 | 1.05 ± 0.05 |
| ПМС-2 | 0.62 | 15.3 | 1.52 | 800 | 1.22 | 1.15 | 1.05 ± 0.02 | $1.17 - 1.52$ |
| <i>n</i> -АПЭ* | 5.9 | – | 0.34 | 16.4** | – | – | 1.30 ± 0.02 | $3.0 - 4.1$ |

* Полимер синтезирован А.Ю. Билибиным с сотрудниками.

** Найдена из $[\eta]$ и D при значении $A_0 = 3.6 \times 10^{-10}$ эрг/К.

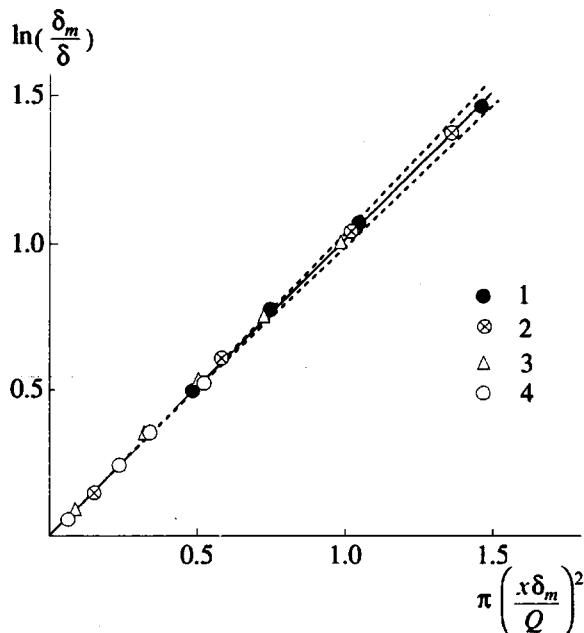


Рис. 1. Зависимость $\ln(\delta_m/\delta)$ от $\pi(x\delta_m/Q)^2$ для интерференционных кривых ПМС-1 в циклогексане (25°C), соответствующих временам 30 (1), 50 (2), 70 (3) и 100 ч (4).

дены в циклогексане при 25°C , а для ПМС-2 также в толуоле при 25°C .

При анализе формы интерференционной кривой образца ПМС-1, характеризующегося малой полидисперсностью (согласно измерениям седиментации, табл. 2) можно обратиться непосредственно к соотношениям (19) и (21), которые не связаны с какими-либо предположениями о характере ММР полимера. В соответствии с формулой (19) на рис. 1 представлены зависимости $\ln \delta_m/\delta$ от $\pi(x\delta_m/Q)^2$ для интерференционных кривых в моменты времени 30, 50, 70 и 100 ч от момента подсливания. Зависимости для четырех интерференционных кривых укладываются на одну прямую, проходящую через начало координат, наклон которой, равный D_1/D_2 , составляет $D_1/D_2 = 1.01 \pm 0.01$. Согласно соотношению (21а), для параметра полидисперсности M_w/M_n находим, учитывая величину показателя степени $b = 0.5$ в соотношении $D = 1.36 \times 10^{-8}M^{-0.5}$ [3], величину $M_w/M_n = 1.05 \pm 0.05$.

На рис. 2 для ПМС-1 и ПМС-2 представлены зависимости $(\Delta l)^2$ от $(Q/\delta_m)^2$, полученные для интерференционных кривых, наблюдавшихся в циклогексане при 25°C . Величины параметров D_1/D_2 для обоих образцов, а также M_w/M_n , найденные по формуле (21а), представлены в табл. 2.

Для увеличения отношения D_1/D_2 и соответственно точности оценки M_w/M_n выполнены наблюдения концентрационной границы для образца ПМС-2 в толуоле, 25°C , поскольку в этом растворителе величина показателя степени $b = 0.6$ [4] несколько превосходит величину $b = 0.5$

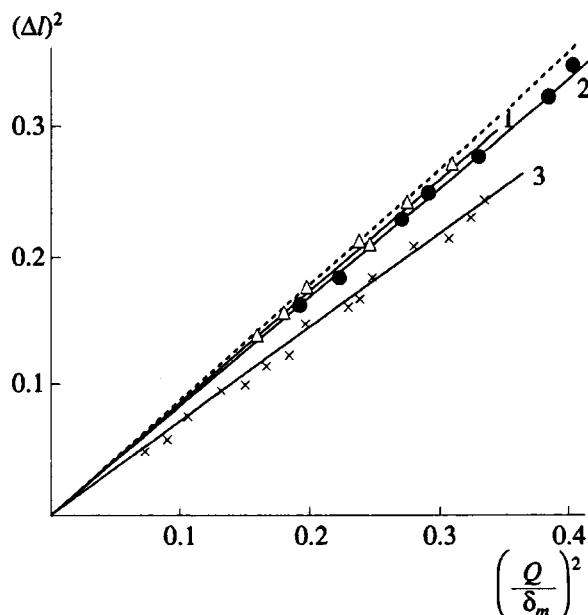


Рис. 2. Зависимости $(\Delta l)^2$ от $(Q/\delta_m)^2$ для ПМС-1 (1) и ПМС-2 (2) в циклогексане (25°C) и *n*-АПЭ (3) в дихлоруксусной кислоте (25°C). Штриховая прямая соответствует монодисперсному полимеру.

в циклогексане. Однако в последнем случае необходимо учитывать наряду в зависимости D от M зависимость величины D также от концентрации раствора в связи с высоким термодинамическим качеством растворителя. Согласно работе [5], зависимость D от c влияет на форму и полуширину концентрационной кривой, увеличивая последнюю при положительной концентрационной зависимости $D = D(c)$. Наблюдения полуширины Δl

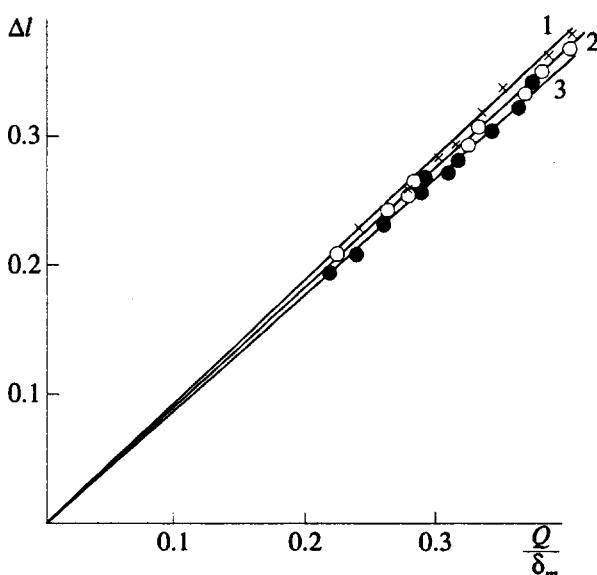


Рис. 3. Зависимости Δl от Q/δ_m для ПМС-2 в толуоле (25°C) при концентрации раствора 0.130 (1); 0.057 (2) и 0.037 г/дл (3).

Таблица 3. Характеристики полидисперсности образца ПМС-2 в толуоле, полученные из интерференционных кривых при различных концентрациях раствора

| $c \times 10^2$, г/см ³ | $\Delta l / (\frac{Q}{\delta_m})$ | D_1/D_2 | M_w/M_n |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|
| 0.130 | 0.96 | <1 | - |
| 0.057 | 0.94 | 1.00 | 1.00 |
| 0.037 | 0.92 ± 0.01 | 1.06 ± 0.02 | 1.16 - 1.38 |

концентрационной кривой для ПМС-2 в толуоле проведены при концентрациях подсливаемого раствора $c = 0.130, 0.057$ и 0.037 г/дл. Наклоны наблюдавшихся прямолинейных зависимостей Δl от Q/δ_m (рис. 3) возрастают с увеличением концентрации раствора c (табл. 3). Таким образом, наблюдавшее влияние концентрации на полуширину концентрационной кривой состоит в кажущемся уменьшении полидисперсности полимера. В частности, при концентрации $c = 0.130$ г/дл наклон экспериментальной прямой превосходит максимальную величину для монодисперсного полимера, равную, согласно формуле (8)

$$\Delta l / (Q/\delta_m) = 2\pi^{-1/2} (\ln 2)^{1/2} = 0.939, \quad (24)$$

что приводит к кажущемуся значению параметра $(D_1/D_2)_{\text{каж.}}$, меньшему единицы.

Как следует из сопоставления величин M_w/M_n , представленных в табл. 2 и 3 для ПМС-2, величина, приведенная в табл. 3 при минимальной величине $c = 0.037$ г/дл, наилучшим образом согласуется с седиментационными данными для этого же полимера [3].

Существенным препятствием к использованию ультрацентрифуги как масс-спектрометра является высокая вязкость растворителя. Многие из интенсивно исследуемых в настоящее время полимеров растворяются в мало используемых для обычных гибких полимеров сильно вязких растворителях, часто являющихся сильными кислотами. Это делает невозможным практическое использование седиментационного анализа с целью изучения молекулярно-массовых характеристик подобных полимеров. К последним относятся жесткоцепные ароматические полиамиды и полиэфиры. Поэтому для изучения молекулярных характеристик указанных полимеров метод количественной оценки ММР из диффузионных данных приобретает существенное значение. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты анализа полуширины интерференционной кривой для фенилзамещенного *n*-АПА, растворимого в дихлоруксусной кислоте (ДХУК), вязкость кото-

рой $\eta_0 = 6.87 \times 10^{-2}$ П при 25°C. Гидродинамические характеристики полимера, полученные в ДХУК: $[\eta] = 5.9$ дл/г, $D = 0.34 \times 10^{-7}$ см²/с. Из этих данных найдена ММ полимера $M_{D\eta} = 16.4 \times 10^3$. Небольшая величина ММ затрудняет наряду с отмеченным выше обстоятельством молекулярный анализ полимера седиментационным методом. Последнее увеличивает в свою очередь значение диффузионного метода анализа ММР полимера в рассматриваемом случае. Наблюдаемая для этого полимера зависимость $(\Delta l)^2$ от $(Q/\delta_m)^2$ представлена на рис. 2. Наклон полученной прямой составляет $[\Delta l / (Q/\delta_m)]^2 = 0.70$. Величина параметра D_1/D_2 определена из наклона экспериментальной прямой по формуле

$$D_1/D_2 = 1 + 1.081 \left[\frac{4\ln 2}{\pi} \left(\frac{Q}{\delta_m \Delta l} \right)^2 - 1 \right]^{0.944}, \quad (25)$$

получаемой из соотношения (23). Таким образом, находим $D_1/D_2 = 1.30 \pm 0.02$. Оценивая показатель степени в уравнении $D = KM^{-b}$ (с учетом невысокой величины M) как $b = 0.7$, рассчитаем по формуле (21а) величину параметра полидисперсности рассматриваемого ароматического полиэфира $M_w/M_n = 3.5 \pm 0.5$.

Независимо от ММ, жесткости и особенностей растворимости полимера рассматриваемый диффузионный метод может быть предложен вместе с тем как метод предварительной характеристики ММР, который может быть полезен при дальнейшем детальном анализе ММР седиментационным методом так же, как и совокупностью других известных методов подобного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Гос. изд.-во физ.-мат. лит., 1960.
2. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
3. Лавренко П.Н., Бойков А.А., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Подольский А.Ф. // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23. № 9. С. 1397.
4. Kurata M., Tsunashima Y., Iwama M., Kamada K. Polymer Handbook. 2nd ed. New York: Wiley, 1975. Pt. IV. P. 16.
5. Gillis J. Orah Kedem // J. Polym. Sci. 1953. V. 1. N. 6. P. 545.

The Halfwidth of the Concentration Boundary Observed in a Polarization Diffusometer

S. V. Bushin, E. P. Astapenko, and K. P. Smirnov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi Prospekt 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – A method is proposed for the quantitative characterization of the polydispersity of a polymer by the halfwidth of the concentration boundary observed in a polarization diffusometer. The applicability of the method is demonstrated using the data from the observation of interference curves for two samples of poly(α -methylstyrene) soluble in common organic solvents, and a sample of *para*-aromatic polyester dissolved in a dichloroacetic acid.