

УДК 541.64:532.72

ИНВЕРСИЯ УЧЕТА ДИФФУЗИОННЫХ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ АНАЛИЗЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛИМЕРА ПО СЕДИМЕНТАЦИОННЫМ ДАННЫМ¹

© 2000 г. П. Н. Лавренко

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

Поступила в редакцию 28.09.1999 г.

Принята в печать 03.02.2000 г.

Модифицирован предложенный ранее автором метод определения параметров молекулярно-массовой неоднородности полимерного образца по данным скоростной седиментации макромолекул в разбавленном растворе. Особенностью метода является обратная (в сравнении с общепринятой) последовательность операций исключения концентрационных и диффузионных эффектов. Прием проиллюстрирован на примере обработки седиментационных данных, полученных для карбоксиметилцеллюлозы в разбавленном водном кадоксене.

ВВЕДЕНИЕ

Характеристика неоднородности полимерного образца по расплыванию седиментационной границы во времени для систем полимер–растворитель с сильными концентрационными и диффузионными эффектами осложнена необходимостью разделения и учета названных эффектов [1]. Для решения этой задачи нами недавно был предложен метод [2], основанный на том факте, что уширение границы в процессе концентрационно зависимой седиментации пропорционально ее смещению в радиальном направлении [3–6]. В указанном методе, однако, был применен приближенный способ учета диффузионных эффектов, включающий использование усредненного во времени положения седиментационной границы [2]. В настоящей работе предлагается иной (более определенный) метод нахождения зависимости дисперсии седиментационной границы от времени в условиях отсутствия концентрационных эффектов.

Метод применен для обработки данных скоростного ультрацентрифугирования растворов карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в разбавленном водном кадоксене [7], полученных при использо-

вании в качестве регистрирующей оптической схемы интерферометра Лебедева [8].

МЕТОД И ЕГО ОБОСНОВАНИЕ

Ниже седиментационной границей называется область переменной концентрации полимера в растворе в кювете ультрацентрифуги; Δc – общее изменение концентрации в области границы, x – расстояние от оси вращения ротора до выбранной точки в области границы. Под формой границы подразумевается нормированная весовая функция распределения градиента концентрации макромолекул $(1/\Delta c)(dc/dx)$ по смещениям x (x -спектр). Стандартное отклонение σ и первый момент этого распределения x_m определяются как $\sigma = (\bar{\sigma}^2)^{1/2}$ и

$$x_m = (1/\Delta c) \int_0^\infty x(\partial c/\partial x) dx,$$

где $\bar{\sigma}^2$ – дисперсия распределения.

Пусть форма границы соответствует гауссовой кривой

$$(1/\Delta c)(\partial c/\partial x) = (\sqrt{2\pi}\sigma)^{-1} \exp[-(x - x_m)^2/(2\sigma^2)]$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-15-97335) и Федеральной программы “Интеграция” (проект 326.38).

Расширение границы по мере ее смещения в радиальном направлении будем описывать через изменение полуширины x -спектра γ с увеличением x_m . Для гауссовой кривой γ связана с σ соотношением $\gamma = 2(2\ln 2)^{1/2}\sigma \approx 2.355\sigma$. Опыт показывает, что при концентрационно зависимой седиментации γ нередко растет пропорционально x_m , т.е. зависимость $\gamma(x_m)$ может быть описана линейной функцией. Ее наклон, экстраполированный к нулевой концентрации, обозначим как $(\partial\gamma/\partial x_m)_0$.

Далее будем считать, что $(\partial\gamma/\partial x_m)_0$ не зависит от времени седиментации t ; это особенно верно при больших t . Ширину границы в гипотетических условиях нулевых концентрационных эффектов будем характеризовать величиной $(\gamma_{c \rightarrow 0}^2)_{t \rightarrow \infty}$, рассчитываемой по формуле

$$(\gamma_{c \rightarrow 0}^2)_{t \rightarrow \infty} = (\partial\gamma/\partial x_m)_0^2 (x_m - x_0)^2 \quad (1)$$

Здесь x_0 равен x_m в начальный момент времени, $t = 0$. Используя определение коэффициента седиментации s в виде $x_m = x_0 \exp(\omega^2 s t)$, перепишем выражение (1) в терминах t :

$$(\gamma_{c \rightarrow 0}^2)_{t \rightarrow \infty} = A_1 [\exp(A_2 t) - 1]^2 \quad (2)$$

(A_1 и A_2 – численные коэффициенты). Очевидно, что уравнение (2) описывает расширение границы во времени, вызванное диффузией и неоднородностью полимерного образца, в условиях отсутствия концентрационных эффектов.

С другой стороны, в условиях концентрационно независимой скоростной седиментации полуширина x -спектра, как известно [9], отвечает уравнению

$$\gamma^2 = 16 \ln 2 D_s t + x_m^2 \omega^4 \gamma_s^2 t^2, \quad (3)$$

где D_s – коэффициент диффузии макромолекул в условиях седиментационного эксперимента, ω – угловая скорость вращения ротора, γ_s – полуширина s -спектра (весовой функции распределения макромолекул по коэффициентам седиментации).

Коэффициент D_s связан с коэффициентом диффузии D , получаемым в стационарных условиях, соотношением [10]

$$D = D_s (1 + k_D c) (1 - \omega^2 s t) \times \\ \times [1 + (1/2) \mu \rho \omega^2 (x_m^2 - x_0^2)] \quad (4)$$

Здесь ρ – плотность раствора, μ – параметр его сжимаемости [11], k_D – параметр концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Первый и второй множители в круглых скобках учитывают концентрационную зависимость коэффици-

ента диффузии и неоднородность центробежного поля в кювете ультрацентрифуги, а множитель в квадратных скобках – влияние гидростатического давления, равного $(1/2)\rho\omega^2(x_m^2 - x_0^2)$, на вязкость жидкости.

Для совмещения уравнений (2) и (3) необходимо найти такое выражение, которое при малых временах, когда существенны эффекты диффузии, приближалось бы к выражению (3), а при больших временах, когда расширение границы определяется в основном неоднородностью образца, приближалось бы к выражению (2). Представим искомое выражение в виде квадратичной функции

$$\gamma_{c \rightarrow 0}^2 = A_3 t + A_4 x_m^2 \omega^4 t^2, \quad (5)$$

где A_3 и A_4 – численные коэффициенты. Из сравнения формул (3) и (5) видно, что $A_3 = 16 \ln 2 D_s$. Коэффициент A_4 найдем с помощью выражения $A_4 = (\gamma_{c \rightarrow 0}^2 - A_3 t) / (x_m^2 \omega^4 t^2)$. Величину $\gamma_{c \rightarrow 0}^2$, при больших временах совпадающую с $(\gamma_{c \rightarrow 0}^2)_{t \rightarrow \infty}$, рассчитаем с помощью уравнения (1), а для вычисления A_3 будем использовать измеренный независимо коэффициент диффузии D . Максимальное (при $t \rightarrow \infty$) значение A_4 , определяемое выражением

$$A_4 = \\ = [(\gamma_{c \rightarrow 0}^2)_{t \rightarrow \infty} - 16 \ln 2 D_s t] / [x_0 \omega^2 t \exp(\omega^2 s_0 t)]^2, \quad (6)$$

примем за γ_s^2 в уравнении (3).

Применение метода

Применим метод к седиментационным данным, полученным недавно для КМЦ в разбавленном водном кадоксене [7] с помощью высокочувствительной поляризационно-интерферометрической системы регистрации [12]. Контуры интерференционной полосы $\delta(x)$ и его изменение во времени показаны на рис. 1, где b – расстояние между интерференционными полосами. Видно, что расплывание границы во времени ускоряется по мере разбавления раствора.

Несложно убедиться, что это обусловлено зависимостью скорости седиментации макромолекул от концентрации полимера в растворе и связанными с нею эффектом автосжатия концентрационной границы и эффектом Джонстона–Огстона [6]. Действительно, не только расплывание границы, но и скорость ее радиального смещения сильно зависят от концентрации (рис. 1). Концентрационная за-

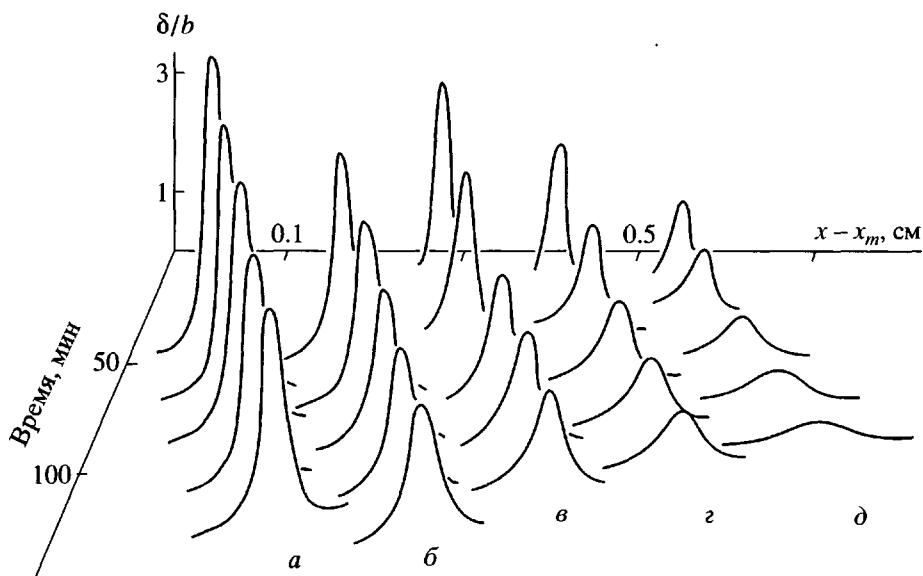


Рис. 1. Контур интерференционной полосы в различные моменты времени для КМЦ, фракция 19 (таблица), в десятикратно разбавленном водой кадоксене. Концентрация КМЦ $c = 0.205$ (a), 0.152 (b), 0.122 (c), 0.089 (z) и 0.056 г/дл (d). Для наглядности серии кривых б–д смещены по оси x вправо на единицу шкалы каждого.

вимость коэффициента седиментации молекул КМЦ в разбавленном водном кадоксене для образцов с различной ММ [10] представлена на рис. 2 в линеаризующих координатах $1/s - c$ соотношении с уравнением $1/s = (1/s_0)(1 + k_s c)$. Здесь $s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s_c$ и k_s – концентрационный параметр. Значения s_0 и k_s приведены в таблице.

Заметим, что кривые на рис. 2 сближаются по мере возрастания концентрации и почти сходятся

в интервале $c = 0.15$ – 0.20 г/дл. В этой области, следовательно, концентрационные эффекты нивелируют чувствительность коэффициента седиментации к массе макромолекулы, сводя практически к нулевой разрешающей (по ММ) способности метода. Это наблюдение еще раз подчеркивает важность требований, предъявляемых к методам обработки данных и к чувствительности регистрирующей оптической системы. Последняя должна быть достаточно высокой для возможности исследований сильно разбавленных растворов полимеров.

Анализируя рис. 1, отметим, что контур интерференционной полосы $\delta(x)$ имеет довольно симметричную форму и его можно аппроксимировать гауссовой кривой. Полуширина такой кривой γ связана с γ соотношением [12, 13]

$$2(\ln 2/\pi)^{1/2} a/\gamma' = \operatorname{erf}[(\ln 2)^{1/2} a/\gamma]$$

Здесь a – величина двоения шпатов, используемых в оптической системе регистрации (0.02 см [10]), $\operatorname{erf}(z)$ – интеграл вероятности Гаусса :

$$\operatorname{erf}(z) = (2/\pi^{1/2}) \int_0^z \exp(-y^2) dy$$

На рис. 3 представлены типичные зависимости γ^2 от t . Видно, что эти зависимости существенно нелинейны, причем скорость увеличения γ^2 во

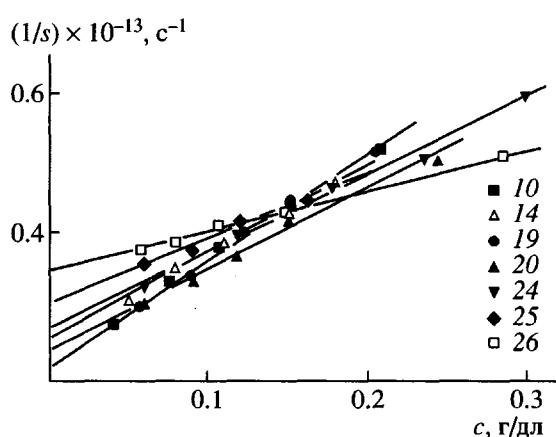


Рис. 2. Зависимость $1/s$ от c для нефракционированных образцов и фракций КМЦ в разбавленном водном кадоксене при 26°C . Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице.

Гидродинамические свойства КМЦ в десятикратно разбавленном водой кадоксене при 26°C

Образец*	Степень замещения	Степень полимеризации	s_0 , ед. Сvedberga	k_s , мл/г	γ_s/s_0
10	0.57	2060	4.75	7.3	0.33
14	0.54	1700	4.40	5.0	0.19
19	0.64	1600	4.76	7.2	0.33
20	0.65	1440	4.35	5.0	0.19
24	0.54	990	3.70	3.9	0.35
25	0.71	750	3.39	3.25	0.38
26	0.63	500	2.90	1.76	0.54

*10, 14 – нефракционированные образцы, 19–26 – фракции КМЦ в натриевой форме.

времени сильно зависит от концентрации раствора. Для опытов с концентрацией полимера, превышающей 0.15 г/дл, точки располагаются ниже кривой 6, отвечающей диффузионному расплыванию концентрационной границы. Следовательно, в этой области концентраций расширение границы, обусловленное тепловым движением макромолекул и неоднородностью полимера, подавлено концентрационными эффектами. В результате экстраполяция данных к бесконечному времени, во-

преки устоявшемуся мнению, не приводит к исключению диффузионных эффектов. Выполним поэтому сначала учет концентрационных эффектов, а уже затем – диффузионных.

Получшируну x – спектра γ представим как функцию радиального положения границы x_m (рис. 4). Экспериментальные данные удовлетворительно аппроксимируются линейной зависимостью $\gamma(x_m)$. Наклон аппроксимирующей прямой $\partial\gamma/\partial x_m$ экстраполировали к нулевой концентрации раствора (рис. 5) в полулогарифмических координатах $\partial\gamma/\partial x_m - \Delta s$, где $-\Delta s \equiv s_0 - s$. В результате получили $(\partial\gamma/\partial x_m)_0 = \lim(\partial\gamma/\partial x_m)_{\Delta s \rightarrow 0}$ и по формуле (1) рассчитали зависимость $(\gamma_c^2)_{t \rightarrow \infty}$ от t , представленную кривой 7 на рис. 3. При вычислении D_s поправ-

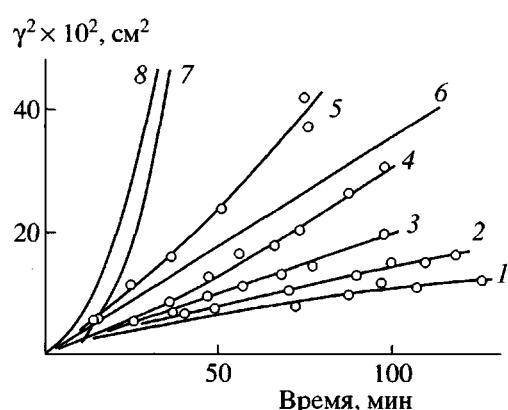


Рис. 3. Изменение квадрата полуширины концентрационной границы γ^2 в ходе седиментации КМЦ, фракция 19, в разбавленном водном кадоксене при 26°C. Здесь и на рис. 4 концентрация раствора $c = 0.205$ (1), 0.152 (2), 0.122 (3), 0.089 (4) и 0.056 г/дл (5). Кривая 6 представляет диффузионное расплывание границы, рассчитанное как $\gamma^2 = 16 \ln 2 D t$. Кривые 7 и 8 – гипотетические зависимости, рассчитанные для условий $t \rightarrow \infty$ и $c \rightarrow 0$ соответственно. Способ расчета указан в тексте.

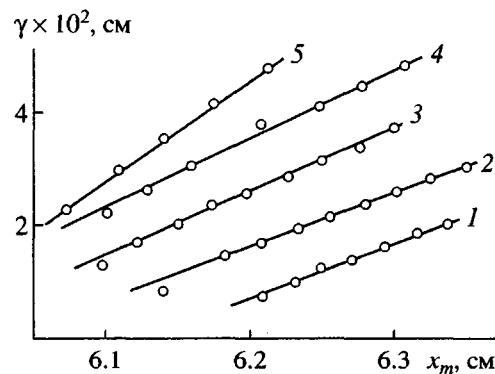


Рис. 4. Полуширина x -спектра в зависимости от положения границы x_m для КМЦ, фракция 19, в разбавленном водном кадоксене при 26°C и тех же концентрациях, что и на рис. 3.

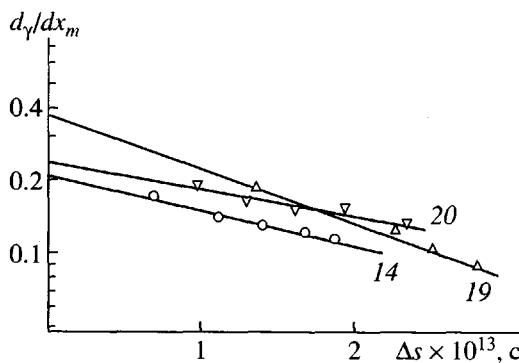


Рис. 5. Зависимость $d\gamma/dx_m$ от Δs для КМЦ в разбавленном водном кадоксене при 26°C . Номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице.

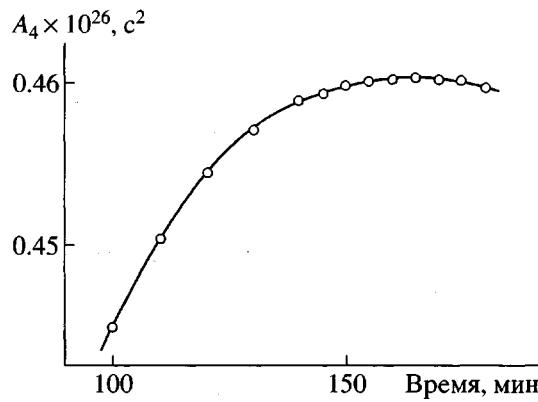


Рис. 6. Типичное изменение во времени коэффициента A_4 , вычисленного по уравнению (6).

ка на сжимаемость, рассчитанная по уравнению (4), не превышала 5%. Зависимость A_4 от времени при больших временах представлена на рис. 6. Применив далее уравнения (1) и (6), определили зависимость $\gamma_{c \rightarrow 0}^2$ от времени (рис. 3, кривая 8) и рассчитали полуширину s -спектра γ_s .

Результаты обработки данных представлены в таблице в терминах приведенной полуширины s -спектра γ_s/s_0 , значения которой для различных образцов попадают в область от 0.19 до 0.54. Эта область соответствует изменению параметра неоднородности M_z/M_w от 1.05 до 1.40 (M_z и M_w – z -среднее и средневесовое значения ММ соответственно). Такие невысокие значения коэффициента полидисперсности типичны для целлюлозы и ее производных [14].

Подчеркнем в заключение, что предложенный способ характеристики неоднородности полиме-

ра позволяет использовать в экстраполяционных процедурах даже такие данные, которые получены при умеренных разбавлениях и значительных концентрационных эффектах. Общепринятый же метод обработки таких данных приводит к неразумным (отрицательным по знаку) параметрам неоднородности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schilling K., Coelfen H. // Progr. Colloid and Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 44.
2. Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 151.
3. Окатова О.В., Лавренко П.Н., Даутценберг Х., Филипп Б. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 663.
4. Лавренко П.Н., Мельников А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1339.
5. Strelina I.A., Cherkasov V.A., Lavrenko P.N. // Iran Polym. J. 1998. V. 7. № 4. P. 235.
6. Gralen N. Diss. doct. Univ. Uppsala. Uppsala, 1944.
7. Окатова О.В., Лавренко П.Н., Даутценберг Х. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1130–1137.
8. Лебедев А.А. // Тр. Гос. оптич. ин-та. Л. 1931. Т. 5. Вып. 53. С. 1.
9. Baldwin R.L., Williams J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 9. P. 4325.
10. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979. С. 113.
11. Окатова О.В., Лавренко П.Н. // Аналитическое ультрацентрифугирование в химии и биологии / Под ред. Панова В.П. Душанбе: Дониш, 1987. С. 111.
12. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
13. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
14. Lavrenko P.N., Okatova O.V., Philipp B., Dautzenberg H. // Cellulose and Cellulose Derivatives / Ed. by Kennedy J.F., Phillips G.O., Williams P.O., Piculell L. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd, 1995. P. 177.

Inverse Order of Accounting for Diffusion and Concentration Effects in the Analysis of Polymer Inhomogeneities by Sedimentation Data

P. N. Lavrenko

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

Abstract—The method proposed previously by the author for determination of the molecular-mass inhomogeneity parameters for a polymer sample from the data on high-speed sedimentation of macromolecules in a dilute solution has been modified. The main feature of the proposed method is the inverse order of exclusion of the concentration and diffusion effects, as compared to the conventional procedure. The method is illustrated by processing the sedimentation data for carboxymethylcellulose in dilute aqueous cadoxen.