

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ

П.Г.Багдасарян

Средняя молекулярная масса (ММ) является одной из важнейших характеристик полимеров. Однако, для установления зависимости свойств полимеров от их молекулярных характеристик, а также выявления механизма образования и химического превращения полимеров необходимо иметь полную информацию о молекулярной неоднородности полимера, т. е. определять функцию молекулярно-массового распределения (ММР) [1,2]. Построение кривой ММР обычно производится путем фракционирования полимера с последующим определением ММ фракций абсолютными методами [2,3]. Сочетание двух фракционирующих аналитических методов, например, скоростной седиментации и гель-проникающей хроматографии позволяет значительно сократить время проведения анализа и одновременно определять вид зависимостей $S_0 = f(M)$ и $V_{эл} = f(M)$. Подобный подход позволяет с высокой точностью определять молекулярные характеристики как линейных, так и разветвленных полимеров [2,4,5]. При отсутствии двух фракционирующих методов в качестве альтернативного подхода предлагается построение кривой ММР производить путем определения распределения по коэффициентам седиментации $W(S)$ нефракционированного полимера и характеристической вязкости фракций $[\eta]$ данного образца.

С целью исключения трудоемкой стадии фракционирования нами рассмотрена возможность определения молекулярных характеристик полимеров сочетанием скоростной седиментации и определения $[\eta]$ нефракционированного образца. Сокращение продолжительности анализа особенно актуально при определении ММР полимеров, строение которых может зависеть от условий их получения. Очевидно, что предлагаемый методический прием предполагает необходимость проведения расчетного или графического фракционирования полимера по $[\eta]$ с целью определения $W([\eta])$. Это возможно если известна зависимость $S_0 = f(M)$ или $[\eta] = f(M)$ для данного типа полимера, независимо от того для какой структуры макроцепи они были определены.

По данным скоростной седиментации определяется интегральная функций $W(S)$ и по соотношению (1) рассчитывается среднегидродинамическая ММ ($M_{S\eta}$):

$$M_{S\eta} \eta^{2/3} = \frac{S_0 [\eta]^{1/3} \eta_0 N_A}{\Phi^{1/3} p^{-1} (1 - \nu p)} \quad (1)$$

где: $\Phi^{1/3} p^{-1} = 2.5 \cdot 10^6$

ν -удельный парциальный объем полимера,

p -плотность растворителя,

η_0 -вязкость растворителя,

N_A -число Авогадро,

$[\eta]$ –характеристическая вязкость.

$M_{S\eta}$ рассчитываемая по соотношению (1) является абсолютной ММ поскольку гидродинамический инвариант имеет постоянное значение в широкой области молекулярных масс и строения макроцепей [2,4-6].

Если известной является зависимость $S_0 = f(M)$, то после построения первичной интегральной кривой ММР по уравнению (1) рассчитывают функцию $W([\eta])$. Полученный аналитический вид функции $W([\eta])$ позволяет по экспериментальному значению $[\eta]$ построить

окончательную интегральную зависимость $W([\eta])$, достаточно реально описывающую распределение по характеристической вязкости нефракционированного полимера.

По полученным значениям S_{0i} и $[\eta]_i$ по соотношению (1) определяют M_{Si} и, соответственно, интегральную и дифференциальную функции ММР.

Известно, что выполнение гидродинамического инварианта приводит к соотношению $3b=\alpha+1$, которое не зависит от качества растворителя. Это дает возможность по известной зависимости $[\eta]=K_n M^\alpha$ рассчитать коэффициенты соотношения $S_0=K_S M^{1-b}$ по известному значению M_{Si} нефракционированного полимера. По полученному соотношению $S_0=f(M)$ определяют первичную функцию ММР. Дальнейший ход рассуждения аналогичен вышеприведенному.

Погрешность определяемых по предлагаемой методике молекулярных характеристик возрастает с увеличением полидисперсности и степени ветвленности (m) полимеров. Поэтому необходимо учитывать, что гидродинамический инвариант выполняется при $m < 30$ и $M_w/M_n < 10$, где M_w и M_n средневесовая ММ и среднечисловая ММ, соответственно [2,4], а также необходимо контролировать получаемые результаты по экспериментально определенной M_{Si} .

Применение предлагаемой методики при определении молекулярных характеристик поливинилацетатов и поливинилбутиралей с различной степенью ветвленности показало, что абсолютная погрешность определения ММ при $m < 10$ и $M_w/M_n < 10$ не превышает 20% [7].

Ամփոփում

Դիտարկված է չֆրակցիոնացված պոլիմերների արագ սեդիմենտացիայի և մանոցիկլաչափության մեթոդների համատեղման հնարավորությունը՝ նրանց մոլեկուլազանգվածային բաշխումը որոշելու նպատակով: Ցույց է տրված, որ անկախ մակրոշրջային կառուցվածքից, այդ մեթոդների համատեղումը թույլ է տալիս որոշել պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածները՝ 20%-ը չգերազանցող բազարժակ սխալով այն դեպքում երբ տվյալ քիմիական բնույթի պոլիմերի համար հայտնի է $S_0=f(M)$ կամ $[\eta]=f(M)$ կախվածությունը:

Լիտերատուրա

1. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Н. С. Ениколопан, Кинетика полимеризационных процессов, М., Химия, 1978.
2. С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков, Введение в физико-химию растворов полимеров, М., Наука, 1978.
3. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М. Изд-во АН СССР, 1963 г.
4. П. П. Нефедов, П. Н. Лавренко, Транспортные методы в аналитической химии полимеров, Под. ред. С. Я. Френкеля, Л., Химия, 1979.
5. В. Н. Цветков, Жесткоцепные полимерные молекулы, Отв. ред. Б. В. Дерягин, Л., Наука, 1986.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, М., Наука, 1964.
7. П. Г. Багдасарян, Труды международной конференции «Современные проблемы химической физики», Ереван, 2008.