

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИ

С. Я. Френкель

1. ВВЕДЕНИЕ

Большинство механических свойств технических полимеров определяется двумя статистическими параметрами — средним молекулярным весом и степенью полидисперсности — и двумя структурными параметрами — степенью разветвленности и гибкостью цепочек. Влияние этих параметров на такие свойства, как механическая прочность, эластичность, морозостойкость и т. п., достаточно подробно рассмотрено, например, в известных монографиях В. В. Коршака¹ и П. П. Кобеко². Комплексное исследование полимеров предусматривает по возможности одновременное изучение четырех перечисленных параметров и сопоставление их с механическими свойствами исходных образцов. Легко убедиться, что такое комплексное изучение возможно лишь в том случае, если полимер разобран на отдельные молекулы. В работах В. А. Каргина с сотрудниками^{3, 4, 5} было показано, что растворы полимеров являются истинными растворами, т. е. однофазными системами; поэтому они представляют собой идеальный объект для комплексного исследования. Методы определения средних молекулярных весов сейчас хорошо известны¹. Степень полидисперсности определяется характером распределения по молекулярным весам; применение какого-либо масс-спектрометра позволило бы получить практически непрерывный спектр молекулярных весов данного полимера. О гибкости цепочек можно судить, например, следующим образом. Допустим, измерен молекулярный вес узкой фракции молекул практически одинакового веса и найдена, таким образом, степень полимеризации Z . По известной величине Z на основании данных спектрального анализа можно найти длину вытянутой молекулярной цепочки. После этого определяются фактические размеры молекулы, которая в растворе скручена в более или менее компактный клубок.

Очевидно, чем меньше эффективные размеры, которые принимает такой клубок, тем больше гибкость цепочки. (При этом, конечно, надо считаться и с термодинамическими факторами, а именно энергией связи полимера с растворителем.)

Сходным образом может быть установлена и разветвлённость цепочки: даже в так называемых «хороших» растворителях эффективные размеры разветвлённой молекулы будут меньше размеров неразветвлённой цепочки того же молекулярного веса и химического состава. Разветвлённость существенным образом влияет также на величину так называемого второго вириального коэффициента B_2 осмотического уравнения

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{1}{M} c + B_2 c^2 + \dots,$$

а именно, для разветвлённого изомера B_2 всегда меньше, чем для линейного.

Цель данного обзора — показать, каким образом для комплексного исследования полимеров может быть применена ультрацентрифуга. При этом решение сформулированных выше задач не всегда доводится до конца, что заняло бы слишком много места. Например, в первой части обзора показано, как рассчитываются гидродинамические и термодинамические параметры (в частности, размеры отдельных молекул), т. е. все величины, необходимые для суждения о гибкости или разветвлённости цепочек, — однако детали расчётов опущены. Необходимые сведения по этой части можно найти в работах М. В. Волькенштейна с сотрудниками^{6,7} и В. Н. Цветкова⁸. Напротив, методы расчёта молекулярно-весовых распределений приведены полностью, поскольку ультрацентрифуга является в этом отношении уникальным прибором.

Как известно, ультрацентрифуга, сконструированная Сведбергом⁹ в 1925 г. (идея ультрацентрифуги содержалась в более ранней работе А. В. Думанского¹⁰), первоначально применялась исключительно для исследования белков — веществ монодисперсных с жёсткими симметричными молекулами (глобулами). Все гидродинамические параметры белковых молекул удавалось рассчитать с помощью простых геометрических моделей (шарики или эллипсоиды).

Применение ультрацентрифуги к исследованию линейных полимеров в течение долгого времени задерживалось отсутствием ясных представлений о характере нитевидных молекул в растворах. Применение «жёстких» моделей (Симха^{11,12}), по аналогии с трактовкой белковых глобул, как эллипсоидов, и попытки описывать гидродинамическое поведение молекулярных клубков в терминах «осевого отношения» (т. е. отношения длинной и короткой осей эллипсоида) находились в противоречии с опытными данными и, в частности, никак не объясняли эмпирической зави-

симости характеристической вязкости и констант седиментации и диффузии от молекулярного веса. Существенным шагом вперёд была теория В. Куна¹³, основанная на концепции «иммобилизованного» растворителя. В этой теории вначале принималось, что весь растворитель, заключённый в пределах молекулярного клубка, движется с ним как одно целое. Коэффициент трения молекул при вязком течении или седиментации и диффузии может быть при этом рассчитан по аналогии со стоковым коэффициентом жёсткого шарика и оказывается пропорциональным среднему квадратичному радиусу клубка, т. е. $M^{1/2}$ (M — молекулярный вес). На самом деле, однако, коэффициент трения увеличивается с молекулярным весом пропорционально Ma , где $a \geq \frac{1}{2}$. Новые

теории Кирквуда^{14, 15}, Дебая^{16, 17} и Флори¹⁸ (см. § 3) позволяют не только объяснить эти отступления от пропорциональности $M^{1/2}$, но и определить — на основании размеров этих отступлений — средний квадратичный радиус клубков $\langle r_0 \rangle^{1/2}$. Согласно Дебаю¹⁷ и Кирквуду¹⁴, отступление от пропорциональности связано с чисто гидродинамическими эффектами, которые выявляются при расчёте коэффициента трения путём суммирования возмущений, вносимых каждым отдельным звеном («сегментом») полимерной цепочки. Согласно Флори¹⁸, напротив, концепция полностью иммобилизованного растворителя, по крайней мере в первом приближении, верна, но в силу термодинамических причин размеры клубков увеличиваются быстрее, чем $M^{1/2}$.

Изложению этих теорий и экспериментальных следствий из них будет посвящена первая часть обзора. В заключение первой части показано, как ультрацентрифуга может быть применена для изучения термодинамических свойств растворов высокополимеров.

Вторая часть обзора посвящена проблеме изучения молекулярно-весовых распределений. Для этой цели ультрацентрифуга впервые была применена Граленом¹⁹ в 1944 г. Ранние работы Зигнера и Гросса²⁰ и Крэмера с сотрудниками²¹ не носили систематического характера и лишь в частности решали этот чрезвычайно важный вопрос. Настоящее развитие работы в этом направлении получили в Швеции в лаборатории Сведберга (исследования Гралена, Юлландера, Чинеллы и Ронби), в США в лаборатории Вилльямса (работы Уэйлса, выполненные на равновесной ультрацентрифуге, и работы Болдуина, Вилльямса и Гостинга, выполненные на седиментационной ультрацентрифуге) и в СССР в лаборатории С. Е. Бреслера, где задача использования большой седиментационной ультрацентрифуги была решена наиболее полным образом.

Необходимые сведения об ультрацентрифуге имеются в известной монографии Сведберга и Педерсена⁹, а также могут быть найдены в ряде статей и обзоров на русском языке^{22, 23, 24, 25}. Мы сочли поэтому полезным собрать все эти сведения в одном

вводном параграфе (§ 1), где даны основные понятия и формулы — в большинстве без вывода. Для читателя, недостаточно знакомого с основами статистики, в § 2 дано элементарное изложение теории простых распределений, специально применительно к молекулярно-весовым распределениям.

Выделение всех этих сведений во вводную часть представлялось целесообразным и для того, чтобы разгрузить основную часть обзора от подчас необходимых ссылок и выводов и сохранить логическую целостность изложения. Формулы вводной части в отличие от формул основного текста пронумерованы римскими цифрами.

§ 1. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИ

а) Метод седиментационных скоростей

Оседание частиц в поле ультрацентрифуги происходит под действием центробежной силы

$$M(1 - V\rho)\omega^2 x,$$

уравновешиваемой при стационарном движении силой трения

$$f \left(\frac{dx}{dt} \right).$$

Здесь M — грамм-молекулярный вес, V — парциальный удельный объем растворённого вещества, ρ — плотность растворителя, ω — угловая скорость ротора ультрацентрифуги, x — расстояние частиц от оси вращения, f — молярный коэффициент трения. Условие стационарного движения, таким образом, запишется в виде

$$\frac{M(1 - V\rho)}{f} = \frac{1}{\omega^2 x} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\omega^2} \frac{d \ln x}{dt}. \quad (I)$$

В левой части этого уравнения собраны все величины, характеризующие данную систему; таким образом, эта величина является молекулярной характеристикой — она называется константой седиментации и обозначается s :

$$s = \frac{M(1 - V\rho)}{f}. \quad (II)$$

Если M выражается в безразмерных единицах, то в системе CGS s будет иметь размерность см/сек. дин. Практическая единица константы седиментации — 1 сведберг (S), равный $10^{-13} \text{ см/сек. дин.}$

В очень сильных центробежных полях (порядка $10^5 g$ и более; $g = 981 \text{ см/сек}^2$) между чистым растворителем и раствором устанавливается граница, движущаяся к дну кюветы при $V\rho < 1$ или к мениску при $V\rho > 1$. Движение границы не вполне равномерно, ибо на различных расстояниях от оси центробежное поле различно.

Интегрирование выражения (1) даёт рабочую формулу для вычисления константы седиментации:

$$s = \frac{\ln \frac{x_2}{x_1}}{\omega^2 (t_2 - t_1)}, \quad (\text{III})$$

где x_1 и x_2 — положение границы в моменты времени t_1 и t_2 . Обычно эту формулу дополняют поправками, учитывающими изменение вязкости, плотности и парциального удельного объёма с температурой, приводя к стандартной температуре 20°C ⁹.

За движением границы наблюдают в настоящее время различными рефрактометрическими методами. Мы вкратце опишем метод совмещённых шкал ^{9, 26, 27}, играющий большую роль при изучении полидисперсности. Световой пучок проходит через небольшую шкалу, изображение которой получается на фотопластинке. Между шкалой и пластинкой находится кювета, в которой

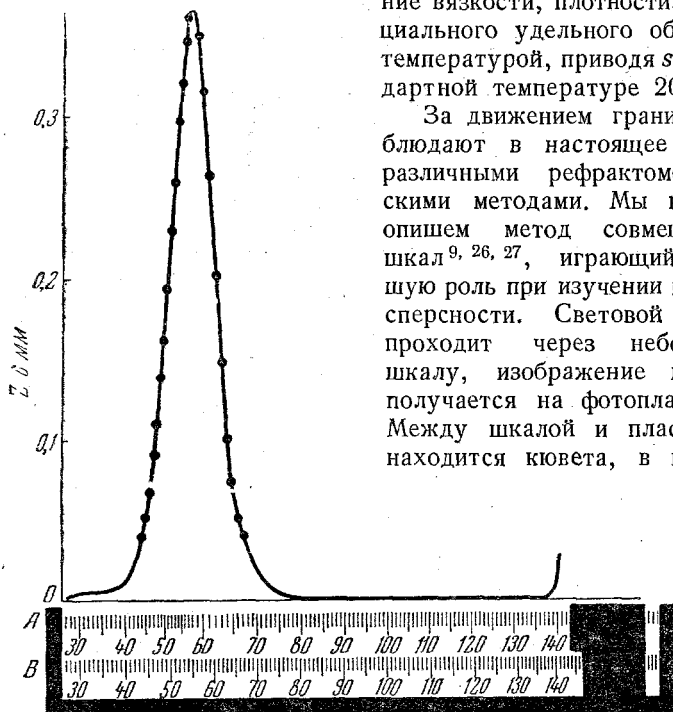


Рис. 1. Седиментационная диаграмма, полученная методом совмещённых шкал ⁹.

уже возникла граница. Так как при малых концентрациях градиенты концентрации и показателя преломления отличаются лишь постоянным коэффициентом, отклонение каждого штриха шкалы от неискажённого изображения Z будет пропорционально градиенту концентрации в соответствующем сечении столба раствора. Неискажённое изображение получается аналогично, но для чистого растворителя. Совмещая при помощи микрокомпаратора оба изображения, удастся построить (рис. 1) диаграмму значений градиента концентрации или пропорциональной ему величины Z (в микронах) на

различных расстояниях от оси вращения. Обычно за положение границы принимается значение x_m , соответствующее максимальному Z . В других методах^{28, 29} кривая градиента концентрации получается непосредственно на фотопластинке; при этом значения x_m определяются практически столь же точно, как и в методе совмещённых шкал; однако точная форма кривой $\frac{dc}{dx} = f(x)$, необходимая при расчётах полидисперсности, смазывается.

Чтобы по формуле (II) определить молекулярный вес, необходимо найти из независимого эксперимента значение молярного коэффициента трения f .

Полагая, что фрикционные коэффициенты при седиментации и поступательной диффузии одинаковы, и пользуясь уравнением Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{f}, \quad (IV)$$

где D — коэффициент диффузии, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, получим, комбинируя (II) и (IV):

$$M = \frac{s}{D} \frac{RT}{1 - V\rho}. \quad (V)$$

Это — первая формула Сведберга⁹ для расчёта молекулярного веса. Разумеется, s и D приведены к стандартной температуре.

б) Метод седиментационного равновесия

Если поле ультрацентрифуги сравнительно слабо ($\leq 10^4 g$), граница не возникает, но в каждой точке кюветы устанавливается равновесие между центробежной силой и силой диффузии, являющейся попросту градиентом химического потенциала μ в направлении x . Этот градиент равен, как известно,

$$\nabla\mu = \frac{\partial\mu}{\partial c} \frac{dc}{dx} = \frac{1}{c} \frac{\partial\pi}{\partial c} \frac{dc}{dx},$$

где π — осмотическое давление.

Условие седиментационного равновесия, таким образом, можно записать в форме

$$\frac{1}{c} \frac{d\pi}{dx} = (1 - V\rho) \omega^2 x. \quad (VI)$$

Если для раствора удовлетворяется закон Вант-Гоффа, то $\pi = \frac{RTc}{M}$ и (VI) преобразуется в

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dx} = \frac{M}{RT} (1 - V\rho) \omega^2 x. \quad (VII)$$

Интегрирование этого выражения приводит ко второй формуле Сведберга

$$M = \frac{2RT}{1 - V\rho} \frac{\ln \frac{c_2}{c_1}}{\omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}. \quad (\text{VIII})$$

Здесь c_1 и c_2 — концентрации в точках x_1 и x_2 .

Из дифференциальной формулы (VII) следует, что

$$\frac{dc}{dx} = \frac{2x}{A} c,$$

где

$$A = \frac{2RT}{1 - V\rho}, \quad (\text{IX})$$

т. е.

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{\left(\frac{dc}{dx}\right)_2 x_1}{\left(\frac{dc}{dx}\right)_1 x_2} = \frac{z_2 x_1}{z_1 x_2},$$

поскольку ординаты седиментационных диаграмм z пропорциональны $\frac{dc}{dx}$. Это позволяет получить ещё одну важную формулу:

$$M = A \frac{\ln \frac{z_2 x_1}{z_1 x_2}}{\omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}. \quad (\text{X})$$

§ 2. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Численная функция распределения по молекулярным весам — $q_n(M)$ определяется известным соотношением

$$dn = q_n(M) dM, \quad (\text{XI})$$

где dn — относительное число молекул в интервале весов от M до $M + dM$.

Условие нормировки функции распределения для всего полимера

$$\int_0^\infty q_n(M) dM = 1, \quad (\text{XII})$$

а для i -й фракции этого полимера

$$\int_0^\infty q_n(M) dM = n_i, \quad (\text{XIII})$$

где n_i — численная доля, т. е. отношение числа молекул внутри фракции N_i к полному числу молекул в полимере N .

Аналогичным образом определяется весовая функция распределения по молекулярным весам $q_w(M)$:

$$d\omega = q_w(M) dM, \quad (\text{XIV})$$

где $d\omega$ — весовая доля молекул в интервале от M до $M + dM$. Нормировка осуществляется так, чтобы для всего полимера было

$$\int_0^{\infty} q_w(M) dM = 1, \quad (\text{XIIa})$$

а для фракции

$$\int_0^{\infty} q_w(M) dM = w_i. \quad (\text{XIIIa})$$

Если вес фракции W_i , а вес всего полимера W , то

$$w_i = \frac{W_i}{W}.$$

Численная и весовая функции распределения связаны между собой соотношением

$$q_w(M) = M q_n(M). \quad (\text{XV})$$

Функция $q(M)$ называется унимодальной, если у неё имеется только один максимум (рис. 2). Соответствующее максимуму значение молекулярного веса M_n называется модалым или наиболее вероятным значением. Если максимальная ордината делит всё распределение на равные части, так что $q_w(M + \Delta M) = q_w(M - \Delta M)$ при любом $|\Delta M|$, функция распределения называется симметричной.

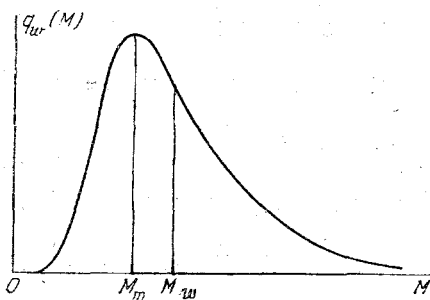


Рис. 2. Унимодальное распределение.

Величины

$$m_i = \int_0^{\infty} q_w(M) M^i dM \quad (\text{XVI})$$

называются моментами распределения относительно начала координат. В частности, среднечисленный вес

$$\overline{M}_n = \int_0^{\infty} q_n(M) M dM \quad (\text{XVII})$$

и средневесовой вес

$$\overline{M}_w = \int_0^{\infty} q_w(M) M dM \quad (\text{XVIII})$$

являются моментами первого порядка соответствующих распределений $q_n(M)$ и $q_w(M)$. У симметричных функций модальные и средние значения совпадают.

Физический смысл различных средних весов достаточно хорошо известен^{1, 2}.

Допустим теперь, что начало координат перенесено в точку $\overline{M}_w$. Величина

$$\int_{-\infty}^{+\infty} M^2 q_w(M) dM = m_2^0 = \mu^2 \quad (\text{XIX})$$

называется вторым моментом распределения $q_w(M)$ относительно среднего значения, или дисперсией этого распределения, а величина

$$\mu = \left| \sqrt{m_2^0} \right| \quad (\text{XX})$$

— стандартным отклонением этого распределения. Дисперсия и стандартное отклонение являются мерами ширины распределения, т. е. основными характеристиками полидисперсности.

Легко показать, что

$$m_2^0 = m_2 - m_1^2 = m_2 - \overline{M}_w^2, \quad (\text{XXI})$$

где

$$m_2 = \int_0^{\infty} M^2 q_w(M) dM.$$

Перепишем уравнение (XXI) в форме

$$\mu^2 = \frac{m_2}{m_1} m_1 - m_1^2.$$

Величина

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\int_0^{\infty} M^2 q_w(M) dM}{\int_0^{\infty} M q_w(M) dM} = \overline{M}_Z \quad (\text{XXII})$$

называется Z -средним весом и получается при расчёте молекуляр-

ного веса полидисперсного вещества по формуле (X) (откуда и происходит название «Z-вес»).

Таким образом, по средневесовому и Z-среднему весу можно найти дисперсию распределения $q_w(M)$:

$$\mu^2 = \overline{M_Z} \overline{M_w} - \overline{M_w}^2. \quad (\text{XXIII})$$

Аналогично дисперсия распределения $q_n(M)$ равна

$$\mu_n^2 = \overline{M_n} \overline{M_w} - \overline{M_n}^2. \quad (\text{XXIIIa})$$

Иногда бывает полезно сравнить распределения разных величин, скажем s и M . Для этого вводится абсолютная мера — коэффициент — дисперсии Δ , не зависящий от выбора единиц и равный отношению стандартного отклонения к среднему значению, т. е. в данном случае

$$\Delta_M = \frac{\mu}{\overline{M_w}}. \quad (\text{XXIV})$$

Помимо ширины распределения бывает полезно знать его асимметрию. Согласно Юлландеру³⁰, асимметрия λ равна отношению площадей, на которые максимальная ордината делит распределение:

$$\lambda = \frac{\int_{\overline{M}_m}^{\infty} q_w(M) dM}{\int_0^{\overline{M}_m} q_w(M) dM}. \quad (\text{XXV})$$

Положительной асимметрии соответствует $\lambda > 1$, отрицательной — $\lambda < 1$. Критерий Юлландера, будучи весьма наглядным, не исчерпывает, однако, возможных деталей распределения, и лучше для характеристики асимметрии пользоваться высшими моментами m_i : m_3 , m_4 и т. д.

Введём теперь понятие « q -среднего» веса³¹:

$$\overline{M}_q = \frac{m_q}{m_{q-1}}. \quad (\text{XXVI})$$

Так как i в формуле (XVI) может принимать любые, в том числе и отрицательные значения, и так как согласно условию нормировки

$$m_0 = \int_0^{\infty} q_w(M) dM = 1,$$

для первых четырёх q -средних можно написать в системе $q_w(M)$

$$\left. \begin{aligned} \overline{M}_0 \equiv \overline{M}_n &= \frac{m_0}{m_{-1}} = \frac{1}{\int_0^\infty \frac{q_w(M)}{M} dM}; \\ \overline{M}_1 \equiv \overline{M}_w &= \frac{m_1}{m_0}; \\ \overline{M}_2 \equiv \overline{M}_Z &= \frac{m_2}{m_1}; \\ \overline{M}_3 \equiv \overline{M}_{Z+1} &= \frac{m_3}{m_2} = \frac{\int_0^\infty M^3 q_w(M) dM}{\int_0^\infty M^2 q_w(M) dM}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{XXVII})$$

а в системе $q_n(M)$

$$\overline{M}_n \equiv \overline{M}_1; \quad \overline{M}_w \equiv \overline{M}_2 \text{ и т. д.}$$

На измерении q -средних весов основан метод модельных функций, который подробно рассматривается в § 9.

ЧАСТЬ I

§ 3. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И РАЗМЕРЫ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

При дальнейшем изложении мы будем исходить из основных уравнений (II) и (IV):

$$s = \frac{M(1 - V\rho)}{f} \quad \text{и} \quad D = \frac{RT}{f}.$$

Коэффициент поступательного трения f , входящий в эти выражения, является сложной функцией размеров и формы, а также «сольватации» молекул. Одно время высказывалось мнение, что за счёт ориентационных эффектов (поворот и вытягивание цепной молекулы в направлении поля) коэффициент $f = f_s$ при седиментации может несколько отличаться от коэффициента $f = f_D$ при диффузии. Однако расчёт и прямые измерения, произведённые С. Зингером^{32а}, показали, что если такая разница и имеется, она во всяком случае не превышает 1%. Существенно также указать, что f в сильной степени зависит от концентрации. Вопросу концентрационной зависимости коэффициента трения будет посвящён один из следующих параграфов; здесь же заметим, что характе-

ризовать индивидуальные молекулы могут только экстраполированные к бесконечному разведению значения s , D и f , ибо при конечной концентрации поступательное движение молекул осложняется гидродинамическим взаимодействием между ними. Это взаимодействие настолько велико, что при некоторой концентрации (обычно порядка 0,5%) теряется всякая зависимость константы седиментации от молекулярного веса, и раствор начинает седиментировать в целом, как набухший гель. Область, в которой возникает зависимость s от M , следующая из формулы (II), условно называется областью свободной седиментации. На самом деле и здесь взаимное торможение существенно, и только при крайнем разбавлении осуществляется абсолютно свободная седиментация; молекулы в этом случае движутся совершенно независимо друг от друга. Соответствующие значения гидродинамических параметров мы обозначим f_0 , s_0 и D_0 ; вместо формул (II), (IV) и (V) мы будем иметь теперь

$$s_0 = \frac{M(1 - V\rho)}{f_0}, \quad (3,1)$$

$$D_0 = \frac{RT}{f_0}, \quad (3,2)$$

$$M = \frac{s_0}{D_0} \frac{RT}{1 - V\rho}. \quad (3,3)$$

Для расчёта гидродинамических параметров необходимо исходить из конкретной модели полимерной молекулы в растворе. Статистическая теория конфигурации линейных молекул, предложенная Марком, Гутом и В. Куном³³⁻³⁶, развитая Я. И. Френкелем и С. Е. Бреслером^{37, 38} и в последнее время М. В. Волькенштейном и сотрудниками^{39, 40}, предсказывает, что за счёт теплового движения отдельных звеньев изолированная линейная молекула, состоящая из Z звеньев, приобретает наиболее вероятную конфигурацию статистически скрученного клубка, причём средний квадрат расстояния между крайними звеньями, $\langle r_0^2 \rangle$, пропорционален степени полимеризации и квадрату эффективной длины b звена:

$$\langle r_0^2 \rangle = b^2 Z. \quad (3,4)$$

Эффективная длина b не есть истинное расстояние между соседними узловыми атомами полимерной цепочки, хотя и пропорциональна этому расстоянию; коэффициент пропорциональности является функцией валентных углов и электрических факторов, ограничивающих свободу вращения звеньев.

Одно время предполагалось, что коэффициент поступательного трения f_0 непосредственно связан с характеристической вязкостью

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{c}, \quad (3,5)$$

где η_r — относительная вязкость, а c — концентрация в $г/см^3$. На этом основании делалось заключение, что f_0 и $[\eta]$ — совершенно аналогичные функции молекулярного веса и формы молекул, и одна из них может быть выражена через другую. Однако строгое гидродинамическое рассмотрение вопроса показывает, что это неверно. Условия вязкого течения в вискозиметре радикальным образом отличаются от условий свободной седиментации и диффузии. Вязкое течение характеризуется наличием градиента скорости в направлении, перпендикулярном направлению потока жидкости; это вызывает вращение деформируемых цепных молекул, совершенно отсутствующее при седиментации или диффузии.

Поскольку этот вопрос имеет принципиальное значение, на нём следует остановиться подробнее. Впервые В. Кун³³ показал, что характеристическая вязкость $[\eta]$ связана не с поступательным, а с вращательным движением гибких цепных молекул. Так как всякое взаимодействие между этими молекулами исключается при экстраполяции отношения $\frac{\eta_r - 1}{c}$

к бесконечному разбавлению, величина $[\eta]$ зависит только от работы, производимой текущим растворителем над изолированными молекулярными клубками. Эта работа должна быть функцией градиента скорости, вязкости растворителя и формы клубка; последняя задаётся в системе координат, обычно связываемой с центром тяжести молекулы. Конкретные методы расчёта, разумеется, зависят от выбора гидродинамической модели для клубка. В целях большей наглядности представим себе макромолекулу в виде бусин (мономерных «субмолекул»), нанизанных на гибкую нить; это ожерелье затем скручивается таким образом, что образует сферический клубок радиуса r_s , в котором бусины равномерно распределены по объёму. Такая модель впервые была применена для расчётов в 1938 г. Хэггинсом^{41a}, а позднее — для более тщательного анализа — Бринкманом^{41b} и Дебаем¹⁶. На рис. 3 дан разрез в диаметральной плоскости такого клубка. Выберем прямоугольные координаты таким образом, чтобы ось x совпадала с направлением потока жидкости, а ось z — с направлением градиента скорости $\nabla v = \mathbf{G}$. Ось y направлена перпендикулярно чертежу. Центр тяжести

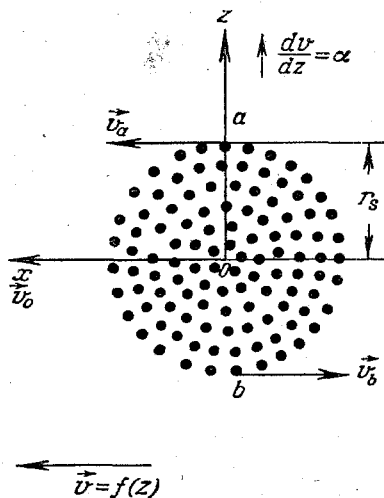


Рис. 3. Схематическое изображение вращающегося молекулярного клубка.

В целях большей наглядности представим себе макромолекулу в виде бусин (мономерных «субмолекул»), нанизанных на гибкую нить; это ожерелье затем скручивается таким образом, что образует сферический клубок радиуса r_s , в котором бусины равномерно распределены по объёму. Такая модель впервые была применена для расчётов в 1938 г. Хэггинсом^{41a}, а позднее — для более тщательного анализа — Бринкманом^{41b} и Дебаем¹⁶. На рис. 3 дан разрез в диаметральной плоскости такого клубка. Выберем прямоугольные координаты таким образом, чтобы ось x совпадала с направлением потока жидкости, а ось z — с направлением градиента скорости $\nabla v = \mathbf{G}$. Ось y направлена перпендикулярно чертежу. Центр тяжести

молекулы O , совпадающий с центром сферы, движется в направлении x со скоростью v_0 . Если мы теперь перенесём начало координат в O , не меняя направления осей, то, как следует из рисунка, $v'_0 = 0$, а скорость потока вблизи бусин a и b , симметрично расположенных по диаметру, будет $v'_a = r_s G$ и $v'_b = -r_s G$. Если коэффициент поступательного трения каждой бусины ζ , то на бусины a и b действует вращающий момент $M_{ab} = 2r_s \times \times r_s G \zeta = 2r_s^2 G \zeta$, стремящийся повернуть клубок вокруг оси y . Если далее допустить, что молекула свободно промывается растворителем, аналогичный расчёт можно произвести для каждой пары бусин, расположенных симметрично по отношению к оси вращения; при этом $M = 2r^2 G \zeta \cos(\widehat{r, z})$, где r — текущая координата. Суммирование по всем парам бусин даёт вращающий момент M , действующий на молекулу в целом. Таким образом, наличие градиента скорости, характерное для вязкого течения, вызывает вращение клубков, в процессе которого возникают дополнительные потери на трение, и определяющие в конечном итоге величину $[\eta]$. Этот же вывод — правда менее наглядным путём — можно получить и при помощи других моделей. Величина момента M зависит также от того, все ли элементы цепочки (или бусины) взаимодействуют с растворителем или только часть их. Этот вопрос будет подробно рассмотрен ниже (иммобилизация растворителя, или экранирование).

Таким образом, коэффициент поступательного трения макромолекулы в целом F не входит в выражение для $[\eta]$, а коэффициенты трения ζ отдельных элементов цепочки входят как множители при составляющих момента M . Что же до коэффициента F , то он должен непосредственно складываться из коэффициентов ζ ; в частности, для абсолютно прозрачной молекулы (рис. 3) просто $F = \zeta Z$, тогда как в общем случае $F < \zeta Z$, ибо не все бусины взаимодействуют с растворителем.

Характеристическая вязкость непосредственно связана с коэффициентом вращательного трения f_r , который может быть определён из опытов по измерению вращательной диффузии, θ . По аналогии с (3,2)

$$\theta = \frac{RT}{f_r}. \quad (3,6)$$

Можно, далее, показать, что

$$[\eta] = \frac{f_r}{2M\eta_0}, \quad (3,7)$$

где η_0 — вязкость растворителя. Комбинация двух последних фор-

муд позволяет вычислить молекулярный вес по формуле

$$M = \frac{1}{[\eta] \theta} \frac{RT}{2}, \quad (3,8)$$

сходной с формулой Сведберга.

В этом параграфе мы рассмотрим четыре варианта гидродинамических теорий, связывающих параметры f и f_r (а следовательно, s_0 , D_0 , $[\eta]$ и θ) с размерами и конфигурацией цепных молекул. Несмотря на то, что эти теории исходят из различных конкретных моделей, представляющих статистически свёрнутые нитевидные молекулы, они в конечном итоге приводят к совершенно аналогичным зависимостям f и f_r от молекулярного веса.

а) Иммобилизация растворителя, согласно В. и Г. Кунам¹³

В теории В. Куна³³ молекулярный клубок считается состоящим из N_m статистических элементов («сегментов») гидродинамической длины A_m и толщины d_h . При расчётах приближённо принимается, что сегменты представляют собой вытянутые эллипсоиды вращения с осями A_m и d_h (обычно $A_m \gg d_h$). Сегменты могут содержать достаточно большое число мономерных единиц; если l — длина одного мономера, то $A_m = ln$, где n — постоянное число. Соседние сегменты свободно вращаются вокруг валентных связей; в результате теплового движения возникает конфигурация клубка со средним квадратичным расстоянием между крайними сегментами $\langle r_0^2 \rangle^{1/2} = A_m N_m^{1/2} (= bZ^{1/2})$. При поступательном движении такого клубка в жидкости с вязкостью η_0 он испытывает сопротивление

$$L = -uF,$$

где u — скорость, а F — коэффициент трения ($F = \frac{f_0}{N}$; N — число Авогадро). При расчёте F следует прежде всего выяснить, как движется растворитель внутри клубка. В. и Г. Куны полагают, что по крайней мере часть растворителя настолько прочно удерживается в пространстве между сегментами (иммобилизуется), что движется, как одно целое с клубком. Часть же растворителя может протекать сквозь клубок. Степень иммобилизации, очевидно, зависит от компактности клубка. В одном предельном случае клубок можно считать совершенно непроницаемым; тогда растворитель, находящийся внутри него, полностью иммобилизован. Если, напротив, клубок очень сильно развёрнут, он оказывается прозрачным для растворителя, и никакой иммобилизации не происходит. В. и Г. Куны предлагают характеризовать степень иммобилизации параметром формы λ_t ; если ввести длину молекулы, т. е. расстояние между концами вытянутой цепочки

$\bar{h} = A_m N_m$, то F можно выразить формулой, аналогичной формуле Стокса:

$$F = 6\pi\bar{h}\eta_0\lambda_t. \quad (3,9)$$

Теоретический расчёт был произведён лишь для двух предельных случаев. Для абсолютно прозрачного клубка F попросту складывается из коэффициентов трения отдельных сегментов; при этом нужно будет лишь учесть все возможные ориентации сегментов по отношению к вектору $\mathbf{u}$. Соответствующее усреднение даёт:

$$F = N_m \frac{3\pi\eta_0 A_m}{\ln \frac{2A_m}{d_h}} = \text{const } Z. \quad (3,10)$$

Если клубок полностью непроницаем для растворителя, расчёт F может быть произведён как для жёсткого шарика радиуса $\bar{r} = 0,46 \langle r_0^2 \rangle^{1/2}$, т. е.

$$F = 8,7\eta_0 (N_m)^{1/2} A_m = \text{const } Z^{1/2}. \quad (3,11)$$

Таким образом, в двух предельных случаях для параметра λ_t получаются значения:

$$\lambda_t = \begin{cases} \frac{8,7}{(N_m)^{1/2}} = \frac{\text{const}}{Z^{1/2}} & (\text{полная иммобилизация}), \\ \frac{3\pi}{\ln \frac{2A_m}{d_h}} & (\text{абсолютно прозрачный клубок}). \end{cases} \quad (3,12)$$

Для промежуточных случаев параметр λ_t не может быть рассчитан так просто. В. и Г. Куны определили его экспериментально на макроскопических моделях, воспользовавшись известной геометрией гидродинамического подобия, согласно которой при изменении всех линейных размеров системы в α раз имеет место соотношение

$$\frac{L'}{u'} = \alpha \frac{L}{u} = 6\pi\eta_0 R' \lambda_t, \quad (3,13)$$

где L' и u' — сила и скорость в увеличенной модельной системе. Модели молекул были приготовлены из алюминиевой проволоки диаметром 1 мм; длина «сегментов» варьировала от 1 до 25 мм. В целях большей точности для каждого значения N_m строилось от 6 до 10 моделей, соответствующих различным статистическим конфигурациям.

Далее наблюдалось падение этих моделей в вязкой среде с $\eta_0 = 60$ пуаз. Очевидно, $L' = P(1 - V_p)$, где P — вес «молекулы», $(1 - V_p)$ — уже встречавшийся нам архимедов множитель, а u' — находится из опыта. Так как $\frac{L}{u} = 6\pi\eta_0 \bar{h} \lambda_t$, задача нахождения λ

уже не представляла труда. Оказалось, что λ_t является линейной функцией размеров молекулы, т. е. $N_m^{1/2}$ или $Z^{1/2}$:

$$\frac{1}{\lambda_t} = 0,16 \ln \frac{A_m}{a_h} + 0,02 + 0,1 (N_m)^{1/2}. \quad (3,14)$$

Есть достаточно оснований полагать, что при очень больших значениях N_m растворитель, заключённый во внутренних слоях клубка, настолько сильно экранирован внешними сегментами от омывающей молекулу жидкости, что иммобилизацию можно считать полной. Если обратиться к (3,14), то видно, что в этом случае можно пренебречь первыми двумя членами, т. е.

$$\frac{1}{\lambda_t} = 0,1 (N_m)^{1/2}, \quad (3,15)$$

что с точностью до коэффициента совпадает с (3,12). Напротив, при очень малых N_m (например, при $N_m \leq 1$, что соответствовало бы конфигурации жёсткой палочки или вытянутого эллипсоида) молекула полностью омывается жидкостью, никакой иммобилизации нет, и можно пренебречь последним членом в (3,14). Это даёт для λ_t

$$\frac{1}{\lambda_t} = 0,16 \ln \frac{A_m}{a_h} + 0,12, \quad (3,16)$$

что снова практически совпадает с соответствующим значением (3,12). Таким образом, эмпирическая формула (3,14) находится в согласии с теоретическими формулами для двух предельных конфигураций. В. и Г. Куны считают, что она является правильной и для всех промежуточных конфигураций. Подстановка λ_t в (3,9) приводит к выражениям

$$D_0 = \frac{(a_D + b_D Z^{1/2})}{Z} \quad (3,17)$$

и

$$s_0 = a_s + b_s Z^{1/2}, \quad (3,18)$$

где a_D , b_D , a_s , b_s — легко вычисляемые константы, зависящие от A_m и a_h .

Аналогичным образом, с помощью крутильных весов, для моделей был найден коэффициент вращательного трения

$$F_r = \frac{\bar{R}}{18} \eta_0 \bar{H}_1^2 \lambda_r, \quad (3,19)$$

где $\bar{H}_1 = 1,4 \langle r_0^2 \rangle^{1/2}$, а λ_r имеет при вращении тот же смысл, что λ_t при поступательном движении. Подстановка F_r даёт для характеристической вязкости и вращательной диффузии вторую

пару уравнений вида

$$\left. \begin{aligned} \theta &= \frac{(a_0 + b_0 Z^{1/2})}{Z^2} \\ [\eta] &= \frac{Z}{a_\eta + b_\eta Z^{1/2}}, \end{aligned} \right\} \quad (3,20)$$

из которой также может быть найден молекулярный вес.

Обсуждение теории мы отложим до следующего параграфа, здесь же ограничимся одним замечанием. Как явствует из всего изложенного, физический смысл концепции иммобилизации сводится к тому, что иммобилизация является функцией молекулярного веса: она возрастает с увеличением M . Вопрос о степени компактности и степени иммобилизации в зависимости от характера растворителя остаётся открытым (вернее, должен решаться только экспериментальным путём). Это является безусловным дефектом теории, так как известно, что в хороших растворителях некоторые полимеры (например, ацетилцеллюлоза) обладают весьма протекаемой конфигурацией даже при очень больших молекулярных весах.

В одной из последних работ В. Кун, Г. Кун и Монинг⁴² несколько модифицировали старую теорию, заменив «шарнирную» модель клубка «верёвочной», в которой сегменты изображаются дугами круга одинаковой длины, но различной кривизны. Эти дуги плавно переходят одна в другую и свободно вращаются вокруг валентных связей; при усреднении по всем взаимным поворотам и всем радиусам кривизны получается выражение, аналогичное (3,4), но с несколько иными численными коэффициентами. Если исходить из верёвочной модели, в формулах этого параграфа следует заменить N_m на $N_s = 1,532 N_m$ и A_m на $B_s = A_m/1,532$. Это лишь несущественно изменит коэффициенты в выражениях (3, 17), (3, 18) и (3, 20).

б) Теория Кирквуда-Риземана^{14, 15}

Здесь принимается, что размеры сегмента и мономера совпадают. Клубок представляется в виде «проволочных» бус: $2n+1$ «скелетных» атомов C , или бусин, пронумерованных от $-n$ до $+n$, располагаются на местах «шарниров» куновской модели и соединяются $2n$ векторами связи b_l , направленными от атома номер $l-1$ к атому номер l . Длина каждого такого вектора b_l . Внутренняя конфигурация цепочки описывается углами φ_l между плоскостями последовательных пар векторов (b_{l-1}, b_l) и (b_l, b_{l+1}) . Внутреннее вращение вокруг векторов b_l тормозится моментом m_l , имеющим плоскость симметрии $\varphi_l = 0$.

При больших n $2n \approx Z$. Масса мономера m_0 считается сконцентрированной в бусине; $Z = \frac{M}{m_0}$. При расчёте F или $[\eta]$ следует установить возмущения в токе омывающей жидкости, вызываемые отдельными звеньями. Каждой бусине приписывается коэффициент трения ζ . Для дальнейшего расчёта необходимо знать среднее квадратичное расстояние $\langle r_{ls}^2 \rangle$ между бусинами с номерами l и s . Оно даётся обычной формулой

$$\langle r_{ls}^2 \rangle = |l - s| b^2, \quad (3,21)$$

где эффективная длина звена

$$b = \left(\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right) \left(\frac{1 - \cos \gamma}{1 + \cos \gamma} \right) b_0. \quad (3,22)$$

Здесь $\langle \cos \varphi \rangle$ — среднее значение $\cos \varphi$ по всему клубку, а γ — валентный угол. Значение $\langle \cos \varphi \rangle = 0$ соответствует вытянутой цепи; максимальное значение $\langle \cos \varphi \rangle$ имеет при свободном вращении.

На одну бусину действует сила $\chi_l = -\zeta \mathbf{w}_l$. Относительная скорость $\mathbf{w}_l$ этой бусины равна $\mathbf{v}_l - \mathbf{u}_l$, где $\mathbf{v}_l$ — скорость жидкости в точке l при отсутствии элемента l , а $\mathbf{u}_l$ — скорость этого элемента. Таким образом, в выражении для χ_l учитывается как экранирование точки l окружающими бусинами ($\mathbf{v}_l$), так и непосредственное взаимодействие элемента l с жидкостью ($\mathbf{u}_l$).

Дальнейшая задача заключается в расчёте возмущения, вносимого молекулой в целом, в точке $\mathbf{R}$ (т. е. на расстоянии R от центра тяжести). Если это возмущение рассчитано, остаётся приравнять $\mathbf{R}$ наружному радиусу клубка.

При вязком течении в направлении x молекула, в силу указанных выше причин (ср. рис. 3), начинает вращаться с угловой скоростью ω , а внутренние звенья стремятся изменить взаимную ориентацию в тем большей степени, чем слабее они экранированы. Можно показать, что при этом

$$\mathbf{u}_l = \omega (\mathbf{e}_z \times \mathbf{R}_{0l}), \quad (3,23)$$

где $\mathbf{e}_z$ является z -компонентой внешнего вращающего момента, а $\mathbf{R}_{0l}$ — расстояние l -й бусины от центра тяжести, находимое из условия гауссова распределения плотности бусин в клубке (считая от центра тяжести).

Дальнейшее суммирование возмущений от каждого звена приведёт в конечном итоге к выражению

$$[\eta] = \frac{N \zeta b^2}{36 \eta_0 m_0} Z \Phi(\lambda_0 Z^{1/2}), \quad (3,24)$$

где $\lambda_0 = \frac{\zeta}{(6\pi^2)^{1/2} \eta_0 b}$

$$\lambda_0 = \frac{\zeta}{(6\pi^2)^{1/2} \eta_0 b} \quad (3,25)$$

и

$$\Phi(x) = \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \frac{1}{1 + \frac{x}{\sqrt{k}}} \quad (3,26)$$

При поступательном движении расчёт возмущений ведётся аналогичным путём, но окончательный результат определится только эффектом экранирования, поскольку вращательное движение клубка в целом (внутренние повороты попрежнему имеют место) отсутствует. Окончательный результат имеет вид:

$$F = \frac{Z\zeta}{1 + \frac{8}{3} \lambda_0 Z^{1/2}} \quad (3,27)$$

Мы можем снова рассмотреть два предельных случая. При очень малых Z , что соответствует абсолютной обтекаемости (или протеккости)

$$F \approx Z\zeta; \quad (3,27a)$$

это согласуется с формулой (3,10) и известным эмпирическим правилом Штаудингера

$$[\eta] = \text{const}_2 Z; \quad F = \text{const}_1 Z; \quad (3,28)$$

При очень больших Z (полная иммобилизация по Куну)

$$F = \text{const } Z^{1/2}, \quad (3,27b)$$

снова в согласии с теорией В. и Г. Кунов.

Если мы, далее, запишем уравнения для s_0 и D_0 :

$$D_0 = \frac{kT}{Z\zeta} \left[1 + \frac{8\lambda_0}{3} Z^{1/2} \right], \quad (3,29)$$

$$s_0 = \frac{m_0(1 - V\rho)}{\zeta} \left[1 + \frac{8\lambda_0}{3} Z^{1/2} \right], \quad (3,30)$$

то аналогия конечного результата двух рассмотренных теорий станет ещё более очевидной.

Если теперь в координатах s_0 , $Z^{1/2}$ воспроизвести (3,30), то для серий полимергомологов должна получиться прямая линия, из наклона которой найдётся эффективная длина звена b , а по точке пересечения с осью ординат — коэффициент трения ζ одной бусины.

В теории В. и Г. Кунов аналогичное построение дало бы имеющие практически тот же смысл, но несколько менее определенные величины A_m и d_h . Уравнения (3,18) и (3,30), как мы увидим из следующего параграфа, отлично удовлетворяются в очень широком диапазоне Z .

Сходным образом Кирквуд и Риземан рассчитали коэффициент вращательной диффузии¹⁵, связанный с $[\eta]$ соотношением (3,8).

в) Теория Дебая-Бюхе

В этой теории реальная конфигурация клубка подменяется изображенной на рис. 3 «эквивалентной гидродинамической сферой», движение которой полностью эквивалентно движению клубка. Как уже говорилось, эта сфера составлена из Z бусин, нанизанных на абсолютно гибкую нить; каждой бусине приписывается коэффициент трения ζ и вес мономера m_0 ; распределение плотности в сфере принимается постоянным, поэтому её эффективный радиус r_s примерно равен половине среднего квадратичного радиуса реального клубка; точнее

$$\frac{r_s^2}{10} = \frac{\langle r_0^2 \rangle}{36}. \quad (3,31)$$

Следуя В. и Г. Кунам, Дебай и Бюхе вводят параметр прозрачности клубка для растворителя, или экранирующую длину L . Если ν — плотность бусин, то

$$\frac{1}{L^2} = \frac{\nu \zeta}{\eta_0}. \quad (3,32)$$

Величина L характеризует проникновение потока внутрь клубка и торможение его бусинами, с которыми он там сталкивается. Иными словами, она характеризует экранирование внутренних частей клубка от гидродинамического поля скоростей. Глубина, на которой (относительная) скорость жидкости уменьшается в $e=2,71828 \dots$ раз, и является экранирующей длиной L .

В первом варианте теории¹⁶ Дебай рассматривает абсолютно прозрачные молекулы и рассчитывает для них характеристическую вязкость как общую сумму потерь энергии на трение индивидуальных бусин о растворитель.

Можно показать, что абсолютная величина угловой скорости ω , с которой начинает вращаться молекула под действием градиента скорости G , равна $\frac{G}{2}$. Прямой расчёт показывает при этом, что потери энергии для бусины, находящейся на расстоянии R от центра тяжести, равны $W = \frac{\zeta G^2}{4} R^2$, а так как на внеш-

ней границе клубка $R^2 = \text{const } Z$, оказывается, что W и $[\eta]$ пропорциональны степени полимеризации, что снова согласуется с правилом Штаудингера и предельным вариантом теории Куна, когда N_m мало и иммобилизация растворителя не имеет места.

В более общем случае Дебай и Бюхе учитывают частичное экранирование внутренних областей клубка, которое может быть охарактеризовано экранирующим отношением

$$\sigma = \frac{r_s}{L}. \quad (3,33)$$

Полной иммобилизации в терминах этой теории соответствует полное экранирование, т. е. $\sigma = \infty$, а абсолютной проницаемости $\sigma = 0$. Как и в теории В. и Г. Кунов, экранирование зависит от молекулярного веса. Это вполне понятно: при очень малых Z представление полимерной молекулы в виде клубка лишено всякого смысла; это будет просто нить, или палочка, свободно отмываемая растворителем, чему соответствует $\sigma = 0$. При очень больших Z , напротив, внутренние области клубка практически полностью изолированы от окружающей жидкости, т. е. $r_s \gg L$, и $\sigma \rightarrow \infty$. Зависимость σ от Z с достаточной точностью может быть представлена формулой

$$\sigma = \text{const } \sqrt[4]{Z}. \quad (3,34)$$

Коэффициент поступательного трения, по полной аналогии с (3,9), может быть представлен формулой

$$F = 6\pi r_s \eta_0 \psi(\sigma), \quad (3,35)$$

где $\psi(\sigma)$ — функция экранирующего отношения, рассчитанная и протабулированная Бюхе. Для абсолютно прозрачных клубков, очевидно, F попросту складывается из коэффициентов трения каждой отдельной бусины, т. е.

$$F = Z\zeta, \quad (3,35a)$$

что согласуется с предельными вариантами предыдущих теорий. При $\sigma \rightarrow 0$ $\psi(\sigma) \rightarrow \frac{2}{9} \sigma^2$, а так как $\sigma^2 = \text{const } Z^{1/4}$ и $r_s = \text{const } Z^{1/2}$, то для прозрачных клубков (3,35a) автоматически получается и из (3,35).

В другом крайнем случае, при $\sigma \rightarrow \infty$, должна, очевидно, получиться формула В. Куна

$$F = \text{const } Z^{1/2}. \quad (3,35b)$$

В самом деле, при $\sigma = \infty$ $\psi(\sigma) = 1$ и (3,35b) также удовлетворяется автоматически¹⁷.

Все промежуточные значения σ охватываются значениями $\psi(\sigma)$, лежащими между 0 и 1. Поскольку σ — слабая функция молекулярного веса, а $\psi(\sigma)$ — ещё более слабая функция σ , можно приближённо положить $\psi(\sigma) = M^\epsilon$, где $0 \leq \epsilon \leq 0,5$. Это приведёт к хорошо известной эмпирической зависимости

$$F = \text{const } M^a(\sigma), \quad (3,36)$$

удовлетворяющей в широком, хотя и ограниченном, ряду значений M . Сопоставляя (3,36) и (3,35), найдём:

$$a(\sigma) = \frac{1}{2} + \frac{1}{5} \frac{\sigma}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial \sigma}. \quad (3,37)$$

При изменении M от 0 до ∞ $a(\sigma)$ изменяется от 1 до $1/2$, но даже в пределах изменения M на 3 порядка (от 10^4 до 10^7) величина $a(\sigma)$ для серии полимер-гомологов практически останется одной и той же.

Аналогичным образом можно показать, что

$$[\eta] = \frac{\frac{4}{3} \pi r_s^3}{M} \varphi(\sigma), \quad (3,38)$$

где $\varphi(\sigma)$ — другая функция экранирующего отношения, также протабулированная Дебаем и Бюхе. При малых σ $\varphi(\sigma) \rightarrow \frac{\sigma^2}{10}$, а при $\sigma = \infty$ $\varphi(\sigma) = 2,5$, что даёт для двух предельных случаев

$$[\eta] = \begin{cases} \text{const } Z & (\text{абсолютно прозрачные клубки}), \\ \text{const}_1 Z^{1/2} & (\text{полностью непроницаемые клубки}). \end{cases}$$

Это снова вполне согласуется с результатами предыдущих теорий. Для промежуточного экранирования, на основании тех же соображений, из которых была выведена формула (3,36), можно получить не менее хорошо известное эмпирическое соотношение

$$[\eta] = \text{const } M^{\beta(\sigma)}, \quad (3,39)$$

также удовлетворяющееся в достаточно широком ряду значений M . Совпадение параметров $a(\sigma)$ и $\beta(\sigma)$ в предельных случаях приводило к ошибочным заключениям о совпадении их вообще¹². На самом же деле, как может быть показано,

$$\beta(\sigma) = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{\sigma}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} \quad (3,37a)$$

и всегда $\beta(\sigma) \geq a(\sigma)$.

Это превышение $\beta(\sigma)$ над $a(\sigma)$ отражает простой физический факт. Основные потери энергии при вращении молекул в растворе

происходят на периферических звеньях, которые слабее всего экранируются. Поэтому величина коэффициента вращательного трения f , определяется в основном более прозрачными внешними участками молекул, и молекула в целом при вращательном движении кажется «более прозрачной», чем при поступательном.

Размеры клубков не могут быть получены из теории Дебая-Бюхе столь же просто, как согласно В. и Г. Кунам или по Криквуду и Риземану. Так как $\beta(\sigma)$ и $a(\sigma)$ протабулированы¹⁷, то из серии экспериментов с полимер-гомологами могут быть найдены значения σ и φ или ψ . Подстановка φ или ψ в (3,38) или (3,35) позволила бы вычислить r_s . Однако $r_s \neq \langle r_0^2 \rangle^{1/2}$, а выражение (3,31), связывающее эти параметры, очевидно, правильно только для малых σ .

Зато теория Дебая-Бюхе, позволяющая записывать константы седиментации и диффузии в форме

$$s_0 = K_s M^{1-a(\sigma)} \quad (3,40)$$

и

$$D_0 = K_D M^{-a(\sigma)} \quad (3,41)$$

обладает другими достоинствами, которые станут ясны ниже.

г) Теория Флори и Фокса^{18, 43, 44}

До сих пор при расчёте гидродинамических параметров совершенно не учитывалось взаимодействие полимера с растворителем. Между тем оно весьма существенным образом отражается на конфигурации молекулярных клубков. В так называемых хороших растворителях имеет место преимущественное статистическое окружение сегментов молекулами растворителя, и клубок в целом стремится принять более протяжённую конфигурацию, облегчающую такое окружение. Ещё в 1942 г. Марк⁴³ указывал, что в таких растворителях конфигурация может оказаться более протяжённой, чем это предсказывается статистической теорией (согласно которой $\langle r_0^2 \rangle^{1/2} = bZ^{1/2}$). Против, в «плохих» растворителях сегменты стремятся попасть в окружение других сегментов, что приводит к сворачиванию клубка и более компактной конфигурации. Флори⁴⁶ предлагает рассматривать взаимодействие клубка с растворителем, как процесс «набухания». Он, как и Дебай, отказывается от представления о реальном клубке, заменяя его эквивалентной гидродинамической сферой, с равномерным распределением звеньев по объёму $V_s = \frac{4}{3} \pi r_s^3$. Концентрация сегментов в этом объёме может быть в 1000 раз меньше концентрации растворителя. При набухании молекулы, за счёт взаимодействия

сегментов с растворителем и между собой, средний квадратичный радиус $\langle r^2 \rangle^{1/2} = \text{const } r_s$ возрастает с M не пропорционально $Z^{1/2}$, а быстрее:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \langle r_0^2 \rangle^{1/2} \alpha. \quad (3,42)$$

Здесь $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ соответствует «теоретической» конфигурации в идеальном растворителе (без какого-либо взаимодействия), а параметр α зависит от молекулярного веса, энтропии и теплоты растворения и учитывает, в частности, избирательность сегментов по отношению к молекулам растворителя.

При описании гидродинамических свойств клубков Флори и Фокс, по крайней мере в первом приближении, считают, что растворитель полностью иммобилизован внутри эффективного объема V_s . Поэтому для $[\eta]$ и F должны получиться предельные выражения теории В. и Г. Кунов¹³, но с заменой $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ на истинное значение $\langle r^2 \rangle^{1/2}$. Подстановка (3,42) в формулы Куна даёт⁴⁷

$$[\eta] = K M^{1/2} \alpha^3 \quad (3,43)$$

и

$$\frac{F}{\eta_0} = K_f M^{1/2} \alpha. \quad (3,44)$$

Как показали Флори и Фокс,

$$K = \Phi \left(\frac{\langle r_0^2 \rangle}{M} \right)^{3/2}, \quad (3,45)$$

где Φ — универсальная константа для всех полимеров, а K_f согласно Флори и Манделькерну⁴⁷ равно

$$K_f = P \left(\frac{\langle r_0^2 \rangle}{M} \right)^{1/2}, \quad (3,46)$$

где P — другая универсальная константа. Можно показать, что $\alpha \sim M^\epsilon$, где ϵ имеет порядок — в зависимости от величины энтропии и теплоты растворения — от 0 до 0,13. Таким образом, подстановка α в (3,43) и (3,45) немедленно приведёт к формулам (3,36) и (3,39), с максимальными значениями $\beta(\sigma) = 0,9$ и $a(\sigma) = 0,63$.

Легко видеть, что теория Флори позволяет объяснить отклонения от предельного правила Куна ($F \sim M^{1/2}$ и $[\eta] \sim M^{1/2}$), не прибегая к дополнительным гипотезам о движении растворителя внутри клубка. Её преимуществом является непосредственный учёт взаимодействия растворителя и полимера, а недостатком — пренебрежение факторами «иммобилизации» или прозрачности.

Но этот недостаток, как будет показано в следующем параграфе, легко может быть устранён путём простой замены $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ в гидродинамических теориях на $\langle r^2 \rangle^{1/2}$.

§ 4. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИЙ С ОПЫТОМ

а) Зависимость константы седиментации от молекулярного веса

На первый взгляд может показаться, что теории В. и Г. Кунов и Кирквуда-Риземана, с одной стороны, и теории Дебая-Бюхе и Флори, с другой, находятся в противоречии, поскольку первые две предсказывают зависимость вида

$$s_0 = a_s + b_s Z^{1/4}, \quad (4,1)$$

а вторые — зависимость

$$s_0 = K_s M^{1-a} \quad (4,2)$$

или

$$\lg s_0 = \lg K_s + (1-a) \lg M. \quad (4,2^*)$$

На самом деле, однако, формулы (4,1) и (4,2) в очень широком ряду значений M совершенно идентичны, и только в пределе при

$Z \rightarrow 0$ и $Z \rightarrow \infty$ между ними выявляются существенные различия. Для примера можно воспользоваться данными работы С. Е. Бреслера, И. Я. Поддубного и автора⁴⁸ для двух сходных синтетических каучуков, условно обозначенных

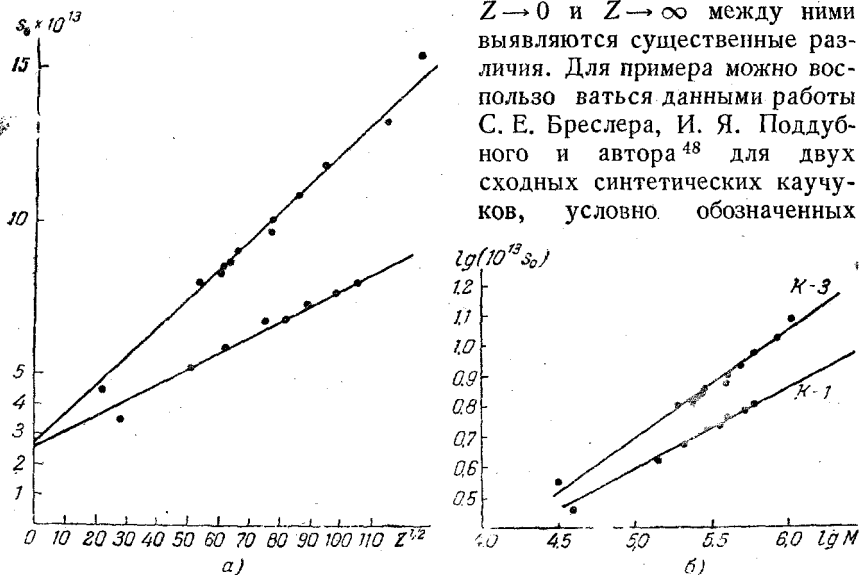


Рис. 4. а) Зависимость s_0 от $Z^{1/4}$ для двух каучуков (согласно теориям Куна и Кирквуда). б) Зависимость $\lg s_0$ от $\lg M$ для тех же каучуков (согласно теориям Дебая и Флори).

K-1 и K-3, в одном и том же растворителе — октане. На рис. 4, а дано построение типа (4,1), а на рис. 4, б — типа (4,2*). Пределы зна-

чений M для $K-1$ от 4×10^4 до 6×10^5 , а для $K-3$ — от 3×10^4 до 10^6 . Мы видим, что экспериментальные точки одинаково хорошо ложатся на обоих графиках. Таким образом, практически безразлично, какой из приведённых выше формул пользоваться для выражения зависимости s_0 от M . Однако при интерпретации результатов между теориями выявляются различия. Прежде чем перейти к их рассмотрению, остановимся на предельном случае очень малых M . Как указывалось выше, при этом утрачивает всякий смысл концепция статистического клубка по той очевидной причине, что количество статистических элементов исчисляется единицами или небольшим количеством десятков. Молекула приобретает при этом конфигурацию нити или палочки, свободно омываемой растворителем; так как при этом $F \cong Z\zeta$, константа седиментации перестаёт зависеть от молекулярного веса. Это обстоятельство учитывается точной формулой Бюхе¹⁷ $F = 6\pi r_s \eta_0 \psi(\sigma)$, поскольку при $M \rightarrow 0$ $\psi(\sigma) \rightarrow \frac{\sigma^2}{10} = \text{const } Z^{1/2}$, а так как $r_s Z^{1/2} \sim Z$, F на самом деле оказывается линейной функцией степени полимеризации. Однако формула (4,2) этого обстоятельства не учитывает и, следовательно, не может применяться при низких значениях M . Формула (4,1) в этом отношении точнее, ибо при $Z \rightarrow 0$ s_0 стремится к постоянному предельному значению a_s . Однако на самом деле конфигурация клубка утрачивается ещё при достаточно больших значениях Z (порядка 50—100). Поэтому и формула (4,2) при очень низких значениях M не может быть верна. В тех случаях, когда нужно зависимость $s(M)$ проэкстраполировать до $M=0$ (это необходимо при расчёте функций распределения — см. часть II), приходится пользоваться эмпирическими формулами типа

$$s_0 = a'_s + b'_s M. \quad (4,3)$$

Такая зависимость была обнаружена в упомянутой работе⁴⁸ для дивинилстирольного каучука при $M < 4 \times 10^4$, а также для поливинилпирролидона⁴⁹ в этой же области молекулярных весов.

Формула (4,3) не является чисто формальной. Физический смысл её можно свести к следующему. Производная $\frac{ds}{dM}$, строго говоря, при $M \rightarrow 0$ должна равняться нулю, поскольку s при этом — постоянная величина. Если же исходить из формулы (4,2), то $\left(\frac{ds}{dM}\right)_{M=0} = \text{const } M^{-1/2} = \infty$. Формула (4,3), правда несколько искусственным путём, исправляет это обстоятельство, учитывая, с одной стороны, постоянство s при малых M , а с другой то, что $\frac{s}{dM} \rightarrow 0$, так как b'_s — очень малая величина. (В упомянутой работе для стирольного каучука $b'_s = 5,3 \cdot 10^{-19}$.)

б) Конфигурация и размеры нитевидных молекул в растворе.

О конфигурации молекулярных клубков можно судить различными способами. Проще всего определять степень свёрнутости, как отношение среднего квадратичного расстояния между концами цепочки, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, к гидродинамической длине L , вытянутой (но недеформированной) молекулы. Вводя соответствующий параметр

$$\chi = \langle r^2 \rangle^{1/2} / L, \quad (4,4)$$

мы сразу заметим, что в принципе изменение конфигурации одной и той же молекулы в различных растворителях однозначно учитывается пропорциональной $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ величиной b или A_m . Таким образом, изменение наклона b_s в формуле (4,1) указывает на изменение конфигурации для данной серии полимер-гомологов: чем меньше этот наклон, тем больше b и тем более протяжённую конфигурацию приобретает клубок. Как указывалось во введении, способность цепных молекул принимать более или менее протяжённую конфигурацию связана с «гибкостью» цепочек, определяемой значениями угла φ в формуле (3,22).

В таблице I приведены значения b для полистирола в различных растворителях⁵⁰ и для нитроцеллюлозы⁵¹ по данным Ньюмена и Эйриха с сотрудниками.

Таблица I

Полимер	Растворитель	$\zeta \times 10^{10} \text{ г/сек}$	$b \text{ (Å)}$	
			по s_0	по рассеянию света ⁵²
Полистирол	Метил изопропил кетон	3,9	5,9	—
	Метил этил кетон . .	3,6	6,4	5,8
	Дихлорэтан	—	—	7,5
	Толуол	1,5	9,2	7,3
Нитроцеллюлоза	Хлороформ	0,96	11,0	—
	Этилацетат	—	52	—

Если на основании этих данных вычислить $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, то окажется, что для нитроцеллюлозы $\chi \approx 0,5$, тогда как для полистирола во всяком случае $\chi \leq 0,1$. Таким образом, молекулы нитроцеллюлозы даже не принимают конфигурации статистического клубка. Это указывает на крайне малую гибкость её цепочек. Последнее свойство хорошо согласуется с макроскопическими свойствами целлюлозы и её производных, в частности, с малой эластичностью.

Представляется желательным сравнить эти результаты с независимыми «измерениями размеров» молекул. Как известно, величина $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, а следовательно и b , может быть определена в опытах по рассеянию света под различными углами (см. 52, 53, 54). К сожалению, подробные данные по светорассеянию довольно немногочисленны и практически ограничиваются работами Цимма⁵² по полистиролу. Средние значения b , полученные им, приведены в последнем столбце таблицы I. Как видно, по порядку величины значения b близки, однако расхождения нельзя объяснить одними только ошибками измерений.

В работе Штейна и Доти⁵³ исследовалось рассеяние света в ацетоновых растворах ацетилцеллюлозы. В ряду значений M от 163 000 до 52 000 величина χ изменяется от ~ 3 до 1, что в общем, согласуется с данными Ньюмена для нитроцеллюлозы. Полагая $Z = \frac{M}{263}$ (9, стр. 418 и далее), найдём для эффективного звена ацетилцеллюлозы при $\chi > 2$ $b \approx 55 \text{ \AA}$, также в приблизительном согласии с таблицей I. Если, однако, рассчитать b по формуле (3,30), воспользовавшись результатами С. Зингера³²⁵ для четырёх фракций ацетилцеллюлозы того же происхождения, что и в работе⁵⁵, окажется $b = 30,2 \text{ \AA}$.

Можно поступить для проверки и сравнения различных теорий и другим путём. Именно, можно по значениям $[\eta]$ вычислить параметры b и ζ теории Кирквуда-Риземана, рассчитать по ним s_0 и сравнить это с экспериментальными значениями. (Сравнение с формулой Дебая-Бюхе (3,35) нецелесообразно ввиду некоторой неопределённости величины r_s при больших α .) Приводимая таблица II для полиизобутилена взята из работы Флори с сотрудни-

Таблица II

$M \times 10^{-3}$	s_0 экспер.	s_0 по Кирквуду-Риземану	s_0 по Флори
1420	4,45	5,6	4,7
672	3,33	3,9	3,5
127	1,94	2,1	1,9
86,7	1,49	1,6	1,4
30,9	0,925	1,1	0,90

ками⁵⁶. В четвёртом столбце таблицы приведены значения s_0 , вычисленные также по экспериментальным значениям $[\eta]$, но с помощью формулы (4,5) (см. ниже). В качестве растворителя применялся циклогексан.

Из таблицы следует, что теория Флори лучше согласуется с экспериментальными данными. Этого можно бы ожидать, так

как гидродинамические теории Кирквуда-Риземана и Дебая-Бюхе не учитывают термодинамических факторов взаимодействия полимера с растворителем, а степень экранирования в этих теориях связывается только с размерами молекул. Но совершенно ясно, что проницаемость молекул зависит и от их конфигурации. Уже отмечалось, что величина $\alpha(\sigma)$ гораздо больше зависит от характера выбранного растворителя, нежели от молекулярного веса: в пределах достаточно широкого ряда полимер-гомологов $\alpha(\sigma)$ практически не меняется для данного растворителя и может резко изменяться при переходе к другому растворителю.

Дело в том, что в хорошем растворителе (при большом значении параметра взаимодействия $\alpha = \left[\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \right]^{1/2}$) молекула принимает протяжённую конфигурацию и, как следствие этого, становится более прозрачной для растворителя. Поэтому введение параметра α в формулы Кирквуда или Дебая, т. е. замена b на $(b\alpha)$ и r_s на $(r_s \times \alpha)$ сразу должно привести к корреляции формул гидродинамических теорий с теорией Флори. Можно показать это непосредственным вычислением, но проще продемонстрировать это иначе. В исправленном виде величина λ в формуле (3,27) окажется

$$\lambda = \frac{\zeta}{(6\pi^3)^{1/2} \eta_0 b \alpha} = \frac{\lambda_0}{\alpha}.$$

Так как $F = Z\zeta / [1 + \left(\frac{8\lambda}{3}\right) Z^{1/2}]$, то при достаточно больших Z , когда второй член в знаменателе становится примерно в 20 раз больше единицы, можно приближённо положить

$$\frac{F}{\eta_0} \cong \left(\frac{3}{8}\right) (6\pi^3)^{\frac{1}{2}} Z^{\frac{1}{2}} b \alpha,$$

что совпадает с формулой Флори $\frac{F}{\eta_0} = P \langle r_0^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \alpha$.

Таким образом, и теория Кирквуда-Риземана при небольшой модификации непосредственно приводит к формуле (4,2). При малых Z , разумеется, следует пользоваться полным выражением для F .

Константа P для линейных полимеров должна быть порядка 5,1 (по экспериментальным данным). Но $\left(\frac{3}{8}\right) (6\pi^3)^{1/2}$ как раз равно 5,13. Это может служить дополнительным доводом в пользу теории Флори.

В заключение остановимся ещё на одном следствии из теории Флори, позволяющем более простым образом рассчитывать средние размеры молекул линейных полимеров. Комбинация фор-

мул предыдущего параграфа (3,43), (3,44), (3,45) и (3,46) даёт

$$\frac{\eta_0 N s_0 [\eta]^{1/3}}{M^{2/3} (1 - V_\rho)} = \Phi^{1/3} P^{-1} \quad (4,5)$$

(N — число Авогадро). Таким образом, произведение в левой части этого выражения должно быть постоянной величиной для всех полимеров, независимо от растворителя. Величина $P^{-1} \Phi^{1/3}$ должна быть порядка $2,5 \times 10^{-6}$. Как видно из приводимой ниже таблицы III, это соотношение весьма удовлетворительно согласуется с опытными данными. Интересно отметить, что равенство $P^{-1} \Phi^{1/3} \cong 2,5 \times 10^{-6}$ удовлетворяется даже для глобулярных бел-

Таблица III

Полимер	Растворитель	$P^{-1} \Phi^{1/3} \times 10^{-6}$
Полистирол ⁵⁷	Метил этил кетон . . .	2,6
Полистирол ⁵⁷	Толуол	2,3
Ацетилцеллюлоза ³²⁶	Ацетон	2,7
Полисаркозин ⁵⁸	Вода	2,3
Полиизобутилен ⁵⁶ ($[\eta]$ выражено в $100 \text{ см}^3/2$)	Циклогексан	2,5
Среднее:		$2,5 \pm 0,1$

ков, если их молекулы имеют конфигурацию вытянутых эллипсоидов вращения (Манделькern, Шерага⁵⁹).

С помощью формулы (4,5) по одной паре измерений s_0 и $[\eta]$ (если известно M ; в противном случае необходимо третье измерение, скажем, D_0) можно вывести зависимость s_0 или $[\eta]$ от M для целой серии полимер-гомологов и найти размеры $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ и $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$, соответствующие любой степени полимеризации. Попутно будет найден и параметр взаимодействия α . Конечно, спешить с применением формулы (4,5) для расчётов всё же не следует, ибо она ещё нуждается в дальнейшей проверке.

в) Исследование разветвлённости

Поведение одного и того же полимера в различных растворителях или различных полимеров в одном и том же растворителе ещё не позволяет сделать вывода о том, имеются ли в цепочках ветвления или нет. Наличие ветвлений, очевидно, должно при-

вести к уменьшению эффективной длины сегмента b . В самом деле, среднее квадратичное расстояние между концами цепочки, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, у линейного полимера степени полимеризации Z будет явно больше, чем у его разветвленного изомера (из чисто геометрических соображений). Поскольку же для обоих изомеров $\langle r^2 \rangle^{1/2} = bZ^{1/2}$, ясно, что b у разветвленного полимера меньше, чем у неразветвленного. При работе с полимером одного состава в одном и том же растворителе можно, по изменению наклона b_s (4,1) или $(1-a)$ (4,2*), установить наличие разветвленной фракции. Насколько нам известно, специальные исследования такого рода до настоящего времени не проводились.

Если мы снова обратимся к в общем довольно сходным по химическому составу каучукам $K-1$ и $K-3$ (см. рис. 4, а, б), станет ясно, что в каучуке $K-3$ вероятность ветвлений значительно больше, нежели в $K-1$. На это же указывает сопоставление вириальных коэффициентов этих каучуков (в октане). Ещё Цимм⁶⁰ доказал, что для разветвленного полимера второй вириальный коэффициент B_2 осмотического уравнения

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{c}{M} + B_2 c^2 + B_3 c^3 + \dots$$

будет меньше, чем для его неразветвленного изомера. Для $K-1$ в октане $B_2 = 0,56 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, а для $K-3$ $0,18 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Однако утверждать, что $K-3$ является обязательно разветвленным полимером, всё же нельзя, ибо он не идентичен по составу каучуку $K-1$.

Другой метод исследования разветвленности основан на том, что способность к ориентации значительно сильнее выражена у неразветвленных молекул, и, следовательно, они оказывают больше сопротивления повороту, нежели их разветвленные изомеры. В то же время различие коэффициентов поступательного трения у таких изомеров, хотя и имеет место, выражено не столь сильно. Поэтому степень разветвленности может быть вычислена из величины отношения коэффициентов поступательного и вращательного трения или, что аналогично, коэффициентов поступательной и вращательной диффузии D_0 и θ^s .⁶¹ Попутно при этом оказывается возможным вычислить размеры молекул.

§ 5. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СЕДИМЕНТАЦИИ

Как указывалось, единственный член в (II), зависящий от концентрации — молярный коэффициент трения f :

$$f = f(M, c).$$

Изменение f с концентрацией складывается из непосредственного взаимодействия между макромолекулами и возмущений, вносимых

ими в относительное движение растворителя. Эти эффекты зависят от размеров и количества макромолекул, поэтому можно считать, что

$$f = f_0 \times \Gamma(M, c), \quad (5,1)$$

где $\Gamma(M, c)$ — функция возмущения, учитывающая оба эффекта. Разложение её в ряд по степеням c приводит к обычному выражению^{56, 57}

$$= f_0 (1 + k_{1s}c + k_{2s}c^2 + \dots), \quad (5,2)$$

где

$$k_1 = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_{c=0}, \quad k_{2s} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial c^2} \right)_{c=0}. \quad (5,2^*)$$

По вполне понятным соображениям $\Gamma(M, c)_{c=0} = 1$. Как показал Гольдберг⁶², разложение (5,2) обрывается на квадратичном члене. Из (5,2) непосредственно вытекает экстраполяционная формула

$$s = \frac{s_0}{1 + k_1c + k_{2s}c^2}, \quad (5,3)$$

переходящая при малых c в эмпирическое соотношение Гралена¹⁹:

$$s = \frac{s_0}{1 + k_sc}. \quad (5,3^*)$$

Из чисто формальных соображений легко убедиться, что в общем виде функция возмущения должна иметь форму

$$\Gamma(M, c) = [1 + \varphi(c)] M^\psi(c), \quad (5,4)$$

где $\varphi(c)$ и $\psi(c)$ — степенные ряды c . Это приводит к важному соотношению

$$s = \frac{s_0}{\Gamma(M, c)} = \frac{K_s}{[1 + \varphi(c)]} M^{1-[a+\psi(c)]} = K_s(c) M^{1-a(c)}, \quad (5,5)$$

имеющему тот же вид, что и уравнение для s_0 . Формула (5,5) играет большую роль при расчёте молекулярно-весовых распределений. На рис. 5, а приведена группа прямых $\lg s(c) = f(\lg M)$, полученная автором для одного синтетического каучука, а на рис. 5, б график для $K_s(c)$ и $1 - a(c)$. Из (5,5) сразу следует, что при $a + \psi(c) = 1$ прекращается свободная седиментация, раствор начинает оседать, как одно целое. Нетрудно показать, что (5,5) можно записать и в форме, соответствующей теориям Куна-Кирквуда:

$$s(c) = A(c) + B(c) Z^{1/2}. \quad (5,5^*)$$

Подобно тому как (5,5) указывает на (кажущееся) увеличение проницаемости, (5,5*) указывает на (кажущееся) увеличение эффективной длины звена.

Точное выяснение зависимости k_{1s} от M не играет большой роли, ввиду наличия более общих соотношений (5,5) и (5,5*). Обычно по аналогии с формулами (4,1) и (4,2) принимается

$$k_{1s} = a + bZ^{1/2} \text{ или } k_{1s} = AM^p \quad (p \leq 0,5). \quad (5,6)$$

Ввиду малости коэффициентов a , b и A эти формулы дают практически совпадающие значения в очень широком интервале M .

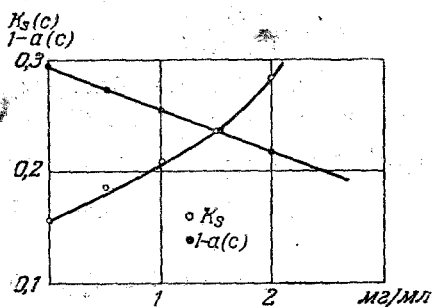
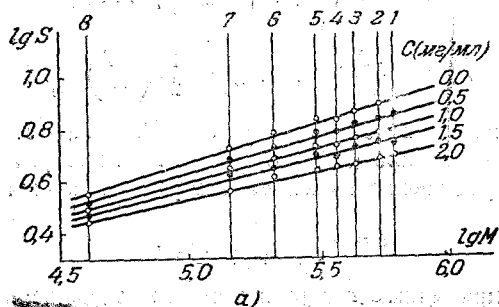


Рис. 5. а) Функция $\lg s = f(\lg M)$ при разных концентрациях для бутадиенового СК⁴⁸. Цифры у вертикальных линий обозначают номера фракций. б) Зависимость параметров K_s и a от концентрации (на основании данных рис. 5, а).

Попытки более строгого вывода соотношения между s и s_0 содержались в большом числе работ⁶³, из которых особо следует отметить работу Бюргера^{64, 65}, где на базе представления о противотоке растворителя в направлении, противоположном направлению седиментации, было получено выражение типа (5,3*). Ламм⁶⁶ характеризует противоток отрицательной константой седиментации s_1 и показывает, что

$$s_0 = s +$$

Уточнение выражения для s_1 должно, очевидно, привести к формулам типа (5,3).

Мы не будем более подробно останавливаться на этих вопросах, освещённых в других местах, так как они не имеют прямого отношения к теме данного обзора.

§ 6. НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИ

а) Истинный и кажущийся молекулярный вес

Если бы концентрационная зависимость коэффициента диффузии также сводилась к виду $D = \frac{RT}{f} = \frac{RT}{f_0 \Gamma(M, c)}$, формула Сведберга (V) была бы справедлива при любой концентрации. На самом деле, однако, движущей силой диффузии в направлении x является градиент химического потенциала

$$\nabla \mu = \frac{1}{c} \frac{d\pi}{dx},$$

где π — осмотическое давление, а так как для неидеального раствора^{60, 67}

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M} + B_2 c + B_3 c^2 + \dots \right), \quad (6,1)$$

где B_2, B_3 — вириальные коэффициенты, то, как легко показать,

$$D = \frac{RT}{f} (1 + 2B_2 M c + \dots), \quad (6,2)$$

т. е.

$$D = D_0 \frac{1 + 2B_2 M c + \dots}{\Gamma(M, c)}. \quad (6,3)$$

Если концентрация достаточно мала, можно в разложении для $\Gamma(M, c)$ ограничиться вторым членом ($k_{1,c}$), что примерно дает

$$D = D_0 (1 + k_{D,c}). \quad (6,4)$$

Эту зависимость эмпирически ввёл Граден^{19, 30}. Флори⁶⁸ полагает, что правильнее учитывать также квадратичные члены разложений в числителе и знаменателе, что должно привести к искривлению прямолинейной зависимости (6,4) (возможен небольшой минимум вблизи нуля). Зависимость D от концентрации при очень больших разбавлениях была исследована на ряде систем В. Н. Цветковым⁶⁹. Во всяком случае в значительной области концентраций формула (6,4) приблизительно удовлетворяется. Нас, однако, будет интересовать другой вопрос.

Подстановка s и D в формулу Сведберга (V) приведёт к выражению

$$\frac{s}{D} \frac{RT}{1 - V\rho} = \frac{s_0}{D_0} \frac{RT}{1 - V\rho} \frac{1}{1 + 2B_2Mc + \dots},$$

т. е.

$$M_c = \frac{M}{1 + 2B_2Mc + \dots} \quad (6,5)$$

Таким образом, применение формулы Сведберга при конечных концентрациях приводит к «кажущемуся молекулярному весу» M_c .

Очевидно, вместо того чтобы экстраполировать в отдельности s и D к s_0 и D_0 , мы можем написать:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{1}{M} + 2B_2c + \dots \quad (6,6)$$

Это уравнение в правой части совпадает с уравнением Дебая⁵² для рассеяния света

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2B_2c + \dots, \quad (6,7)$$

где H — оптическая константа Дебая, а τ — мутность.

Уравнение (6,1) в принципе тоже ничем не отличается от (6,6) и (6,7), что вполне понятно, так как два последних уравнения являются производными от первого. Таким образом, с помощью ультрацентрифуги может быть измерен второй вириальный коэффициент осмотического уравнения, являющийся главной характеристикой отступления полимерных растворов от идеальности. На рис. 6 приведены графики $\frac{Hc}{\tau} = f(c)$ и $M_c^{-1} = f(c)$ для четырёх равных фракций бутадиенового синтетического каучука⁷⁰. Вириальный коэффициент B_2 , вообще говоря, зависит от молекулярного веса — но только в очень широком интервале значений M (от 10^4 до 10^7 B_2 изменяется всего в 5—10 раз^{52, 67}). В интервале от 140 000 до 500 000 (для фракций рис. 6) эта разница не может быть сколько-нибудь заметной. Мы видим, что в самом деле $\frac{Hc}{\tau} = f(c)$ и $\frac{1}{M_c} = f_1(c)$ дают прямые одинакового наклона $2B_2 = 1,12 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$.

Разумеется, невыгодно делать несколько опытов при разных концентрациях, чтобы найти B_2 , когда та же величина проще может быть найдена из данных по рассеянию света или осмометрии. Но мы можем поступить наоборот: если B_2 известно из независимого эксперимента, то для ряда фракций вместо экстраполяции s и D к бесконечному разбавлению достаточно найти M_c при фиксированной концентрации, и сразу перейти к истинному весу

по формуле ⁷⁰

$$M = \frac{M_c}{1 - 2B_2 c M_c} \quad (6,8)$$

Такой приём был впервые предложен Шульцем ^{71, 72}. С. Е. Бреслером и автором ^{70, 48} эта формула была с успехом применена для расчёта молекулярных весов в общей сложности 30 фракций трёх

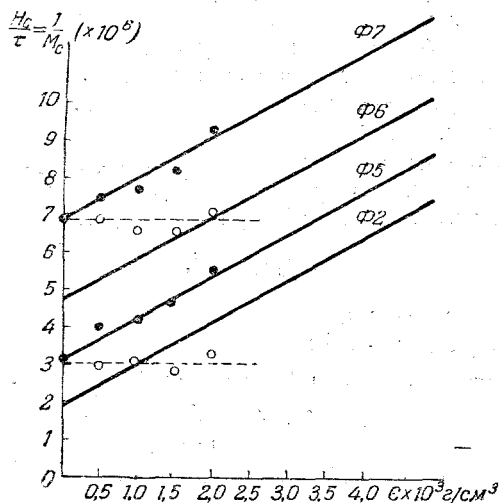


Рис. 6. Сравнение значений M_c , M_m и B_2 , полученных для бутадиенового СК ⁴⁸ методом рассеяния света и с помощью ультрацентрифуги. (Сплошные линии — экспериментальные

значения $\frac{H_c}{\tau}$. • — M_c ; ○ — M_m по формуле (6,8).)

синтетических каучуков. Полученные исправленные значения M (6,8) хорошо согласуются с непосредственными осмотическими измерениями.

Следует указать, что в формуле

$$M_c = \frac{s}{D} \frac{RT}{1 - V_p} \quad (6,9)$$

концентрация, при которой измеряется D , не вполне определена, так как диффузия идёт из раствора в чистый растворитель ²⁶. Согласно Шульцу ⁷², Гралену ¹⁹ и Юландеру ⁸⁰ средняя концентрация в опытах по измерению диффузии равна примерно половине исходной. Поэтому для расчёта M_c следовало бы измерять диффузию при вдвое большей концентрации, чем з. В. Н. Цвет-

ковым⁶⁹ предложен метод, позволяющий наблюдать очень небольшие градиенты концентрации, благодаря чему удастся измерять диффузию из раствора концентрации $c + \Delta c$ в раствор концентрации c , причём $\Delta c \ll c$. Таким путём сразу получается правильное значение коэффициента диффузии при данной концентрации c .

Практически, если молекулярный вес и второй вириальный коэффициент B_2 не очень велики, при малых концентрациях гидродинамический и термодинамический коэффициенты $(1 + 2B_2 Mc)$ и $\Gamma(M, c)$ в (6,3) более или менее уравниваются, и коэффициент диффузии почти не зависит от концентрации^{72, 73, 74}. Поэтому измерение его при той же исходной концентрации, что и s , обычно не приводит к ошибкам. Само же по себе измерение s и D при одинаковой исходной концентрации весьма существенно при расчёте полидисперсности (см. часть II).

Ламм⁶⁶, как уже упоминалось, полагает, что

$$s = s_0 - |s_1|, \quad (6,10)$$

где s_1 характеризует седиментацию растворителя во встречном направлении. При расчёте $|s_1|$ Ламм принимает во внимание все термодинамические факторы, и предложенная им формула

$$M = \frac{s + |s_1|}{D} \frac{RT}{1 - V\rho} \quad (6,11)$$

при подстановке $|s_1|$ окажется фактически идентичной с (6,8).

б) Применение равновесной ультрацентрифуги

С ещё большим основанием для исследования термодинамических свойств растворов полимеров может быть использована равновесная ультрацентрифуга. Как указывалось во вводной части, условие седиментационного равновесия может быть записано в форме

$$\frac{d\pi}{dx} = c\omega^2 x (1 - V\rho), \quad (6,12)$$

а уравнения (VIII) и (X) получались при подстановке $\pi = \frac{RTc}{M}$. Для реальных растворов полимеров мы должны пользоваться вириальным разложением (6,1). Это снова приводит к понятию кажущегося веса. Несколько забегаю вперёд, укажем, что для полидисперсных веществ расчёт по формуле (VIII) (или аналогичной — см.⁹) даст средневесовой вес в точке x , M_{wx} . Этот вес не совпадает с «полным» средневесовым весом M_w , поскольку концентрация тяжёлых фракций увеличивается в направлении к дну кюветы. M_w получится при усреднении значений M_{wx} вдоль

всей длины столбика жидкости, т. е.

$$M_w = \frac{\int_a^b M_{wx} x c_x dx}{\int_a^b x c_x dx}, \quad (6,13)$$

где c_x — концентрация полимера на расстоянии x от оси вращения, а a и b — координаты мениска и дна кюветы. Как показал Уэйлс³¹, если известен второй вириальный коэффициент B_2 ,

$$M_{wx} = \frac{\frac{dc}{dx}}{c_x \left(2Ax - 2B_2 \frac{dc}{dx} \right)}; \quad \left(A \equiv \frac{1 - V\rho}{2RT} \omega^2 \right). \quad (6,14)$$

Эта формула выведена для достаточно разбавленных растворов, когда можно пренебречь высшими вириальными коэффициентами. Полагая здесь $B_2 = 0$, получим кажущийся вес при данной концентрации

$$(M_{wx})_{c_x} = \frac{RT \frac{dc}{dx}}{c_x x \omega^2 (1 - V\rho)}. \quad (6,15)$$

Если B_2 не зависит заметным образом от молекулярного веса, усреднение по всем координатам даёт «полный» кажущийся вес⁶²

$$(M_w)_{c_0} = \frac{M_w}{1 + 2B_2 M_w c_0} \quad (6,16)$$

(c_0 — исходная концентрация), т. е., аналогично (6,6) и (6,7)⁷⁵,

$$\frac{1}{(M_w)_{c_0}} = \frac{1}{M_w} + 2B_2 c_0. \quad (6,17)$$

Таким образом, рассчитывая средневесовой вес по формуле (6,15) при нескольких концентрациях, удаётся, экстраполируя к бесконечному разбавлению, получить истинный вес и вириальные коэффициенты. Полезно отметить, что расчёт по формуле (6,15) можно существенно облегчить, применяя кювету Кегелеса⁷⁶, позволяющую одновременно получать распределения

$$c = f_1(x) \text{ и } \frac{dc}{dx} = f_2(x).$$

Значение B_2 было рассчитано таким путём для фракций полистирола⁷⁷ и практически совпало с непосредственно (осмометрически) полученным значением.

В другой работе⁷⁵ Уэйлс даёт метод прямого расчёта среднего численного веса M_n при помощи равновесной ультрацентрифуги. Расчёт сам по себе довольно громоздок, однако, вводя ряд табулируемых поправочных функций, удаётся сократить его до минимума. Для фракций полистирола Уэйлс таким способом получил отличную корреляцию M_n и осмотического веса, а также B_2

и $\frac{\Delta \left(\frac{\pi}{c} \right)}{\Delta c}$. Интересна работа Уэйлса⁷⁸, в которой исследовалось седиментационное равновесие концентрированных растворов полимеров. Уравнение седиментационного равновесия оказывается возможным выразить при этом в форме

$$\frac{d\pi}{dc} - \frac{RT}{M_w} = RT \{ 2B_2 + 3B_3 c_0 + \dots \}, \quad (6,18)$$

где B_2 и B_3 — вириальные коэффициенты. Прекрасное согласование с данными осмометрии было получено для фракций полистирола и поливинилацетата.

Таким образом, с помощью равновесной ультрацентрифуги удаётся измерить парциальную молярную свободную энергию растворения полимеров $\Delta \bar{F}$, равную

$$\Delta \bar{F} = - \bar{p} \bar{v}, \quad (6,19)$$

где $\bar{v}$ — парциальный молярный объём.

В 1945 г. Дебай⁷⁹ показал, что в смешанных растворителях обычно имеет место своеобразный сольватационный эффект, сводящийся к тому, что молекулы полимера окружены преимущественно молекулами одного сорта. Если двойная система представляет собой смесь растворителя и осадителя, раствор в целом может быть представлен, как эмульсия в смешанном растворителе гомогенного раствора полимера в хорошем растворителе. Этот эффект можно наблюдать методом светорассеяния. Уэйлс и Вильямс⁸⁰ показали, как для этих же целей может быть применена равновесная ультрацентрифуга, причём параметры, характеризующие сольватацию, удаётся при этом рассчитать более прямым путём.

§ 7. НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЁТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Нередко при работе с относительно низкомолекулярными веществами не удаётся применить обычных методов расчёта константы седиментации s . Это связано с тем, что ввиду малой скорости седиментации и быстрой диффузии граница, даже при больших угловых скоростях, не образуется. Седиментационное равновесие устанавливается тем быстрее, чем больше коэффициент диффузии,

однако и для таких сравнительно коротких полимеров время установления равновесия будет всё же велико (очевидно, порядка нескольких суток при $M=10^3-10^4$. Даже для простых солей типа NaCl это время равно примерно 10 часам⁹). Поэтому представляется желательным рассчитывать молекулярный вес и гидродинамические параметры по распределению концентраций вещества в радиальном направлении при неустановившемся равновесии. Для этого следовало бы решить в общем виде уравнение переноса в ультрацентрифуге, которое в цилиндрических координатах имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \omega^2 s \left(r \frac{\partial c}{\partial r} + 2c \right), \quad (7,1)$$

где r — расстояние от оси вращения. Полное решение этого уравнения связано с непреодолимыми трудностями. Ряд точных частных решений, предложенных Арчибальдом^{81, 82}, также практически ограничен ввиду их большой сложности. Недавно Д. Ифантис и Д. Вог⁸³ получили с помощью большого дифференциального анализатора численные решения (7,1) для трёх модельных систем с $M=1, 2$ и $3 \cdot 10^3$. Молекулы представлялись в виде жёстких шариков плотности 1,5, несущих на себе определённый объём сольватной воды. По существующим теоретическим формулам для таких молекул были рассчитаны s_0 и D_0 и найдены распределения $c(x, t)$ для различных t от 0 до 10 часов и для установившегося равновесия. По мнению авторов, их данные могут быть использованы для пересчёта на другие системы, отличающиеся по форме частиц, количеству сольватированного растворителя и молекулярному весу. Соответствующие пересчётные формулы приведены в их работе. Однако сам подход к проблеме вызывает возражения. Наиболее существенными являются следующие два:

1) Нет никаких оснований моделировать низкомолекулярные полимеры, в том числе и полипептиды, жёсткими шариками или эллипсоидами. Напротив, есть гораздо больше оснований полагать, что они (за малыми исключениями) обладают конфигурацией гибкой нити или сильно протекаемого клубка (ср. §§ 3 и 4). Поэтому предложенные методы пересчёта вряд ли могут дать верный результат.

2) Концепция сольватной «иммобилизированной воды» в виде оболочки вокруг молекулы также не является ни доказанной, ни наиболее вероятной (ср. работу⁵⁹) даже для белков. Скорее в случае сольватации имеет место процесс, напоминающий «набухание» клубка по Флори и сопровождающийся одновременным изменением формы макромолекулы. Поэтому метод, основанный на численном решении уравнения (7,1), для простых моделей нуждается ещё в уточнениях.

Арчибальд⁸⁴ предложил ряд остроумных приближённых приёмов расчёта при неустановившемся равновесии. В его работе даны два варианта вычисления молекулярного веса для гомогенных веществ, а также метод вычисления средневесового веса M_w для

полидисперсных веществ. Большой интерес представляет способ одновременного расчёта трёх основных параметров, M , s и D по данным одного опыта. К сожалению, эти приёмы не были экспериментально проверены, за исключением одного случая, когда С. Е. Бреслер с сотрудниками⁸⁵ при неустановившемся равновесии в большой ультрацентрифуге (при 1000 об/сек) определил средний молекулярный вес продуктов протеолиза белков, оказавшийся порядка 1000, что хорошо согласовалось с другими данными.

Другой метод расчёта по неустановившемуся равновесию в большой ультрацентрифуге предложен С. Е. Бреслером^{86, 87}. Можно показать, что даже при скоростях 60 000 об/мин вещества с молекулярным весом меньше $5 \cdot 10^4$ практически не оседают на дно кюветы, а образуют вблизи него диффузный слой, распределение вещества в котором может быть описано барометрической формулой Больцмана

$$c(x) = \text{const } e^{\frac{v}{D} x}, \quad (7,2)$$

где v — скорость седиментации вблизи дна кюветы, равная $\omega^2 \bar{x}$. Распределение, подчиняющееся формуле (7,2), имеет место в очень узком слое не более 2 мм от дна. Так как толщина слоя Δx значительно меньше $\bar{x}$ — среднего значения x в диффузном слое, можно положить $v = \omega^2 \bar{x}$. Поэтому высота седиментационной диаграммы Z в точке x_i , близкой к $\bar{x}$, будет

$$Z_i = \text{const } e^{\omega^2 \bar{x} x_i / D},$$

а в точке x_j

$$Z_j = \text{const} \cdot \exp \left(\frac{\omega^2 \bar{s} x}{D} x_j \right),$$

или поскольку

$$\begin{aligned} \frac{s}{D} &= M \frac{1 - V\rho}{RT}, \\ M &= \frac{RT}{1 - V\rho} \frac{\ln \frac{Z_i}{Z_j}}{\omega^2 \bar{x} (x_i - x_j)}. \end{aligned} \quad (7,3)$$

Эта формула непосредственно вытекает из (X), если положить там $x_1 \approx x_2$ и $x_2^2 - x_1^2 \approx 2\bar{x}(x_2 - x_1)$. Формула (7,3) была применена С. Е. Бреслером для расчёта молекулярного веса продуктов распада белков⁸⁶. С. Е. Бреслер, К. С. Макаров и автор⁸⁷ применили её для расчёта молекулярного веса двух пластеинов. В этой работе оказалось также возможным непосредственно применить формулу Сведберга (V). С учётом различия диффузионного поведения пластеинов в ультрацентрифуге и при независимых измерениях диффузии, получившееся совпадение значений молекулярных весов оказалось вполне удовлетворительным.

Гутфрейнд и Огстон⁸⁸ предложили метод расчёта константы седиментации при отсутствии границы по полному переносу вещества через некоторое фиксированное сечение X кюветы. Можно показать⁹, что в этом случае (при условии $(\frac{\partial c}{\partial x})_{x=X} = 0$)

$$\ln \left[1 - \frac{2Q'_t}{c_0 x_0^2} \right] = -2s\omega^2 t, \quad (7,4)$$

где $Q'_t = \int_{x_0}^x dx \int_x^x \frac{\partial c}{\partial x} dx$. С помощью этой формулы Гутфрейнд

и Огстон определили константы седиментации продуктов окисления инсулина с молекулярным весом порядка 5000. Пластенины оказались удобными веществами для прямой проверки формулы (7,3), так как на поздней стадии опыта они образовали седиментирующую границу вблизи мениска. Значения s , рассчитанные

по формуле (7,4) и обычной формуле $s = \frac{1}{\omega^2} \frac{\ln \frac{x_2}{x_1}}{t_2 - t_1}$, совпали в пределах 15%, причём наблюдавшиеся расхождения не случайны и могут служить мерилем полидисперсности.

Полезно отметить в заключение, что исследованные пластенины оказались чрезвычайно полидисперсными веществами со средними весами от 5 до 7 тысяч; они не имеют, таким образом, ничего общего с белками, хотя также являются полипептидами.

Совсем недавно были предложены новые экспериментальные приёмы^{118, 119}, позволяющие искусственным образом создавать острую границу в середине кюветы, даже для таких низкомолекулярных веществ, как, например, сахароза. Идея этих новых методов заключается в насаивании, под действием центробежного поля, менее плотного раствора (в простейшем случае — чистого растворителя) на более плотный (гомогенный раствор низкомолекулярного вещества). Такая техника уже давно применяется в диффузионных опытах^{26, 19}. Однако заранее создавать границу в кювете ультрацентрифуги невозможно, так как при манипуляциях, предшествующих запуску ротора, неминуемо произойдёт перемешивание. Кегелес¹¹⁸ предложил специальную конструкцию кюветы с двумя парами запасных резервуаров, расположенных у верхнего и нижнего краёв секторального пространства кюветы. Последнее заливается перед опытом (плотным) раствором, при незаполненных резервуарах у дна, а верхние резервуары заполняются (менее плотным) растворителем. Разность плотностей может быть очень малой. При запуске ультрацентрифуги избыток раствора под действием центробежной силы переходит по узким каналам в нижние резервуары, а растворитель переходит

из верхних резервуаров в рабочее пространство, наслаиваясь на раствор, с образованием очень резкой границы. Более удобная в обращении кювета была сконструирована Пиккельсом, Шахманом и Харрингтоном¹¹⁹. Здесь вместо системы резервуаров поверх секториальной полости устанавливалась чашечка емкостью $\sim 0,25$ мл, из которой при 2—4 тыс. об/мин через крошечное отверстие в рабочее пространство поступал растворитель, наслаиваясь на раствор. Шахман и Харрингтон¹²⁰ применили эту кювету также для исследования ряда других проблем, наиболее интересными из которых являются исследование противотока растворителя, существенным образом влияющего на скорость седиментации при конечных концентрациях, измерение «дифференциальной константы седиментации» из раствора концентрации $c + \Delta c$ в раствор концентрации c ($\Delta c \leq c$), а также концентрационной аномалии, возникающей при седиментации двойных смесей. На последнем вопросе, с которым мы ещё встретимся во II-й части, следует остановиться несколько подробнее. Около 20 лет назад Педерсен¹²¹ и Макфарлан¹²² установили, что при седиментации смеси двух белков наблюдается увеличение концентрации медленного компонента за счёт быстрого (это было нетрудно установить по изменению площадей соответствующих участков седиментационных диаграмм). Первоначально предполагалось, что этот эффект связан с какой-то химической реакцией, однако значительно позднее Огстон и Джонстон¹²³ показали, что это изменение относительных концентраций скорее гидродинамического происхождения и во всяком случае не сопряжено с каким-либо химическим взаимодействием компонентов.

Согласно Огстону и Джонстону, в «гомогенной области», т. е. между дном и быстрой границей, где оба компонента седиментируют совместно, седиментация медленного компонента протекает с меньшим значением s , нежели в области между обеими границами, где медленный компонент седиментирует в одиночестве и, следовательно, при меньшей полной концентрации. Наличие двух скоростей седиментации далеко не так очевидно, как это может показаться на первый взгляд, так как при этом нарушается условие стационарности процесса оседания данного компонента у дна и на периферии (см. § 9), однако, если допустить такую возможность, то, как показали Шахман и Харрингтон¹²⁴, увеличение концентрации медленного компонента автоматически получается при расчёте его переноса через слой между двумя границами. Каково бы ни было происхождение этого эффекта, он почти незаметен при малых концентрациях и очень силен при концентрациях больше 1%. В смесях вирусов Шахман и Харрингтон наблюдали почти трёхкратное увеличение концентрации медленного компонента.

ЧАСТЬ II

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

§ 8. ЗНАЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Механические свойства технически важных полимеров в значительной мере определяются средним молекулярным весом. Однако средний молекулярный вес является статистической величиной и не может дать полную характеристику полимера. При сложных распределениях с несколькими максимумами понятие среднего веса вообще утрачивает реальный смысл.

Известно, например, что свойства целлюлозы в значительной степени определяются наличием максимума в молекулярно-весовом распределении в области относительно низких молекулярных весов (так называемых гемицеллюлоз), хотя средний молекулярный вес образца целлюлозы может быть высок. У каучуков наличие в молекулярно-весовом распределении фракций с низкими молекулярными весами далеко не безразлично для прочности резинирующих резин. Поэтому задача изучения полного молекулярно-весового распределения полимера является во многих случаях весьма важной.

Знание функции распределения по молекулярным весам позволяет пролить свет на механизм процессов образования полимера, т. е. на механизм реакций полимеризации и поликонденсации. Известно, например, что образование полимера путём реакции полимеризации регулируется тремя константами скорости или вероятностями: k_1 — вероятностью образования активного центра, инициирующего рост цепи, k_2 — вероятностью продолжения цепи путём присоединения мономерной единицы к концу растущей цепи и k_3 — вероятностью гибели радикала, находящегося на конце растущей цепи. Валовой выход полимера в единицу времени пропорционален $k_1 L$, где L — длина цепи макромолекулы.

С другой стороны, длина цепи определяется величиной $\frac{k_2}{k_3}$.

Известно, что радикал, находящийся в конце растущей цепи, может прекратить своё существование различными путями: либо путём столкновения с таким же концом другой макромолекулы, что ведёт к рекомбинации или диспропорционированию, либо путём рекомбинации со свободным радикалом, возникшим при распаде инициатора полимеризации, либо, наконец, при столкновении с молекулой инициатора или какой-либо посторонней примеси. Каждому из процессов гибели центра полимеризации соответствует своя константа k_3 и своя средняя длина цепи. Отсюда следует, что суммарная функция распределения полимера может содержать несколько максимумов, каждый из которых отражает определённый механизм гибели центров полимеризации. Это открывает

возможность детального исследования механизма полимеризации путём определения молекулярно-весаового распределения продукта реакции.

Для изучения молекулярно-весаовых распределений полимеров в течение многих лет применялся метод фракционного осаждения, заключающийся в том, что к разбавленному раствору полимера порциями добавляется осадитель, вследствие чего полимер выпадает из раствора в виде фракций. Теория и опыт показывают, что первыми выпадают при этом наиболее высокомолекулярные, последними же — самые низкомолекулярные фракции.

Измеряя средние молекулярные веса выпавших фракций, а также зная их процентный выход, можно построить так называемую ступенчатую кривую осаждения⁴⁸. При построении этой кривой приходится вводить произвольное допущение, что каждая выпадающая фракция содержит макромолекулы определённого молекулярного веса.

Ясно, что это не может быть верным; сам вопрос о гомогенности фракций долгое время был открытым. Высказывалось даже мнение, что распределение внутри каждой фракции тождественно с распределением в исходном полимере. Поэтому и вопрос о степени достоверности функций распределения, полученных графическим дифференцированием интегральных кривых осаждения $c = f(M)$, также оставался неразрешённым.

Только применение ультрацентрифуги позволило однозначно ответить на эти вопросы и дало абсолютный метод исследования полидисперсности.

В следующих параграфах приводится краткое обоснование соответствующих методов расчёта и основные результаты исследований.

§ 9. ПРИМЕНЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИ. МЕТОД МОДЕЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ

Непосредственный расчёт по диаграммам седиментационного равновесия может дать средневесовой или Z -средний молекулярный вес. Применив метод математической индукции, Уэйлс показал³¹, что любой вес M_{qx} (т. е. q -средний вес на расстоянии x от оси вращения; эта величина имеет тот же смысл, что M_{wx} — ср. § 6) связан с предшествующим весом $M_{q-1,x}$ соотношением

$$M_{qx} = M_{(q-1)x} + M_{1x} \frac{d \ln M_{(q-1)x}}{d \ln c_x} \quad (M_{1x} \equiv M_{wx}), \quad (9,1)$$

а полный q -средний вес получается путём усреднения по всей

длине кюветы:

$$M_q = \frac{\int_a^b \prod_{p=1}^q M_{px} x c_x dx}{\int_a^b \prod_{p=1}^{q-1} M_{px} x c_x dx} \quad (9,2)$$

Практически все расчёты производятся графическим интегрированием через интервалы 0,5 мм. Процедура заметно упрощается при работе с кюветой Кегелеса⁷⁶, позволяющей одновременно получать распределения $c(x)$ и $Z(x) \sim \frac{dc}{dx}$. Учёт термодинамической поправки и экстраполяция к бесконечному разбавлению производятся обычным путём.

Таким образом, в принципе на равновесной ультрацентрифуге можно определить любой q -средний вес, или все моменты распределения $q_w(M)$. Задача восстановления функции распределения по её моментам является достаточно сложной. В общем виде она была решена в работах Штокмайера⁸⁹, Хердана⁹⁰ и Уэйлса^{31, 91, 77, 78}. Последний формулирует теорему о том, что знания четырёх последовательных q -весов оказывается достаточным, чтобы воспроизвести функцию $q_w(M)$ в целом. С математической точки зрения предложенные приёмы расчёта не вызывают возражений, но на практике они оказываются весьма ограниченным и неточными. Нетрудно видеть, что диаграмма седиментационного равновесия задаёт функцию распределения в виде Лапласова преобразования:

$$\frac{dc}{dx} = \lambda(x, M) = \int_0^\infty e^{-\frac{M(1-V\rho)}{RT} \omega^2 x} q_w(M) dM, \quad (9,3)$$

и в конечном итоге все методы расчёта сводятся к обращению этого преобразования. Оно столь нелинейно, а сравнительно небольшие погрешности измерений могут в процессе обращения возрасти до такой степени, что большая часть деталей распределения смазывается, и сохраняются лишь общие его черты: верхний и нижний пределы M , модальное значение M_m и (непосредственно вычисленные) средние значения M_w , M_z и т. д. Задача ещё более осложняется при наличии нескольких максимумов. Следует добавить, что ошибки возрастают почти в геометрической прогрессии при переходе от низших к высшим q -средним весам. Уэйлс считает практически уже невозможным вычисление веса порядка выше 4 (т. е. M_{z+2}).

Более точный результат может быть получен, если функция распределения известна в общем виде заранее: в этом случае

по дисперсии распределения

$$\mu = M_Z M_w - M_w^2 \quad (9,4)$$

или соотношению q -весов удаётся вычислить параметры, определяющие ширину и асимметрию функции $q_w(M)$. Легко видеть, что и этот метод применим лишь к унимодальным функциям и сам в себе несёт ограничение, заранее сводя распределение к функции одного класса. Однако при некоторых конкретных механизмах полимеризации или поликонденсации характер функции распределения может быть предсказан. В общем виде такая модельная (параметрическая) функция может быть представлена уравнением $q_w(M) = f(M, \beta)$, где β — параметр, непосредственно связанный с моментами распределения. Так как любая реальная функция распределения должна обращаться в нуль при $M \rightarrow 0$ и $M \rightarrow \infty$, ясно, что модельная функция должна содержать предэкспоненциальный множитель M^a (a — ноль или любое положительное число) и экспоненциальный член типа $\exp[-(bM^c)]$, где b и c — также положительные числа. Исходя из этих соображений и руководствуясь чисто формальным удобством расчёта, Крэмер и Лансинг⁹ предложили в 1935 г. модельную функцию вида

$$q_w = \frac{w}{M_n \beta \sqrt{\pi}} e^{-y^2}; \quad y = \frac{1}{\beta} \ln \frac{M}{M_m}, \quad (9,5)$$

где w — полный вес полимера. Параметр β легко может быть вычислен из комбинации M_w и M_Z или M_n и M_w . Этот метод был применён в серии работ Крэмера с сотр.⁹, а также Мозиманна⁹², связанных главным образом с исследованием производных целлюлозы. Распределение Крэмера-Лансинга не является ни необходимым, ни наиболее вероятным; больше того, оно требует удовлетворения соотношений $M_q : M_{q-1} = \text{const}$, которое ни разу не наблюдалось на опыте. Поэтому (9,5) годится лишь для качественной оценки полидисперсности. Более обосновано распределение Шульца⁹³

$$q_w(M) = \frac{\left(\frac{\beta+2}{w}\right)^{\beta+2}}{\Gamma(\beta+2)} M^{\beta+1} \exp\left[-(\beta+2) \frac{M}{M_w}\right], \quad (9,6)$$

которого на самом деле следует ожидать при некоторых полимеризациях. Для этого распределения характерно соотношение

$$M_q : M_{q-1} = \frac{q+\beta+1}{q+\beta}, \quad \text{т. е. } M_q - M_{q-1} = \text{const}, \quad (9,7)$$

откуда непосредственно вычисляется β . Соотношения такого вида на опыте получались, причём чаще всего с $\beta=0$. Это соответствует наиболее широкому, так называемому «равновесному» распределению (Флори)^{94, 100}, которое получается, если на некоторой стадии поликонденсации или полимеризации устанавли-

вается равновесие между распадом и синтезом цепочек (подробнее см. § 11). При этом

$$M_n : M_w : M_z : M_{z+1} = 1 : 2 : 3 : 4 \quad (9,7a)$$

(напомним, что в системе $q_w(M)$ $M_n \equiv M_0$, $M_w \equiv M_1, \dots$).

Введение новых модельных функций⁷⁷ или применение общих приёмов расчёта, если соотношение (9,7) не удовлетворяется, не приводит к существенно отличным результатам. В лаборатории Вильямса исследовались, таким образом, отдельные образцы полистирола, полиизобутилена, ацетилцеллюлозы и т. д.^{77, 95} Во всех случаях получились сходные унимодальные распределения с сильно выраженной положительной асимметрией, близкие к «равновесному». Примеры таких распределений приведены на рис. 7, а—в. Подобное однообразие функций $q_w(M)$ для совершенно различных полимеров не может отражать действительности. Другие работы (см. ниже) ясно показывают наличие ряда максимумов распределения у полистирола (независимо от способа приготовления) или у производных целлюлозы. Но эти важные детали смазались в процессе обращения лапласова преобразования (9,3). Характерно также, что в ряде участков на рис. 7, б $q_w(M) < 0$. Это совершенно лишено физического смысла и связано с общими недостатками метода.

Метод q -средних весов более оправдан при качественном исследовании процессов, связанных с агрегацией (или сшиванием) и дезагрегацией (или распадом) полимерных цепочек в растворах под действием различных агентов. Первоначальное соотношение q -весов при таких процессах изменяется. Так, Уэйлс с сотрудниками показали, что под действием окислителей в растворах полистирола постепенно устанавливается «равновесное» распределение⁹⁶. Аналогичным образом исследовалась ассоциация в растворах ацетилцеллюлозы⁹⁷.

В целом, как видно, пределы применимости равновесной ультрацентрифуги принципиально ограничены, и точность получаемых распределений невелика. В следующем параграфе мы покажем, что метод седиментационных скоростей может дать много больше, так как измеряемый на опыте градиент концентрации $\frac{dc}{dx} = f(M, x)$ является в этом случае сравнительно несложным линейным преобразованием функции $q_w(M)$.

§ 10. УЛЬТРАЦЕНТРИФУГА, КАК МАСС-СПЕКТРОМЕТР

Резюмируя содержание предыдущего параграфа, можно сказать, что из данных равновесной ультрацентрифуги рассчитываются моменты молекулярно-весаового распределения разных порядков, по которым уже реконструируется само распределение. При работе на большой ультрацентрифуге удастся непосред-

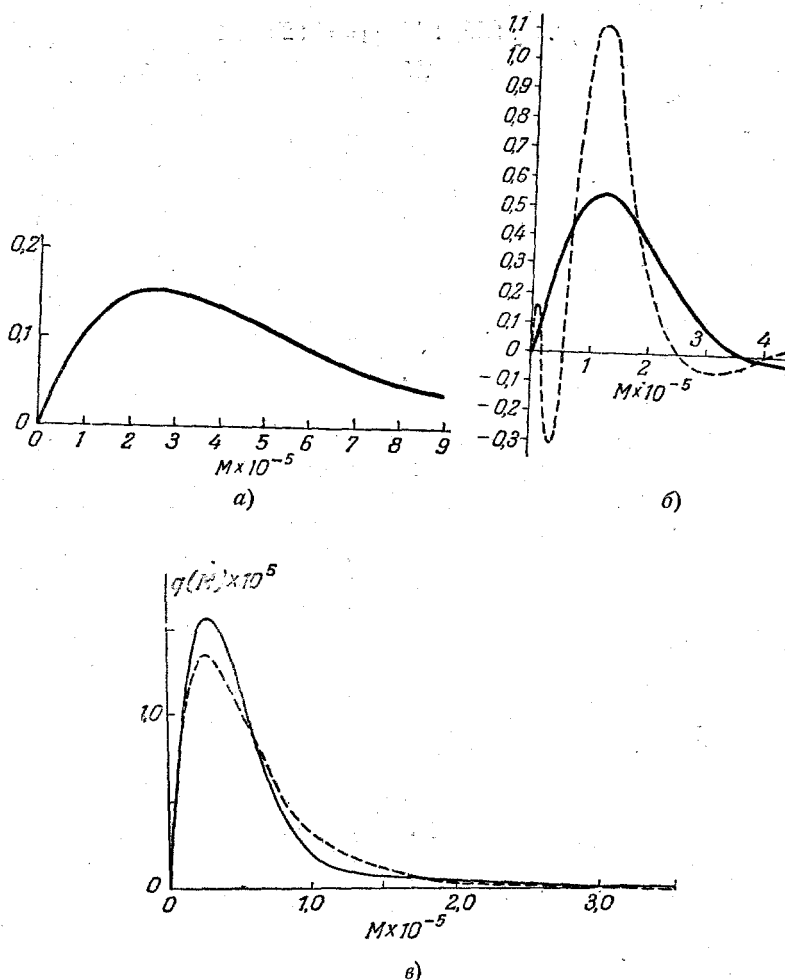


Рис. 7. Распределения, полученные на равновесной ультрацентрифуге⁸⁷. а) Полиизобутилен. Вискозиметрический вес $M_\eta = 412\ 000$; $M_w = 474\ 000$; $M_Z = 670\ 000$; $M_{Z+1} = 800\ 000$. б) Фракция полистирола. $M_\eta = 90\ 000$; $M_w = 130\ 000$; $M_Z = 145\ 000$; $M_{Z+1} = 200\ 000$. в) Образец электродиализованной ацетилцеллюлозы $M_\eta = 32\ 000$; $M_\eta = 54\ 100$; $M_w = 55\ 000$; $M_Z = 91\ 000$; $M_{Z+1} = 150\ 000$. Сплошные или пунктирные линии соответствуют выбору различных параметров при воспроизведении распределений.

ственно получить само молекулярно-весовое распределение $q_w(M)$. При этом возможен ряд методов расчёта, каждый из которых мы вкратце рассмотрим ниже. Общая теория расширяющейся границы дана здесь в компактной форме, предложенной С. Е. Бреслером и автором⁷⁰. Некоторые методы расчёта (при ряде упрощающих допущений) изложены в обзоре Чинелла и Ронби⁹⁸.

Как указывалось во вводной части, седиментационная диаграмма представляет собой графическое изображение дифференциального распределения концентрации $\frac{dc}{dx}$ вблизи седиментирующей границы (рис. 8, а). Функция $\frac{dc}{dx} = f_1(x)$ при соответствующей нормировке может быть приведена к $\frac{dw}{dx} = q_w(x)$ — весовому распределению полимера в радиальном направлении x . Нормирующий

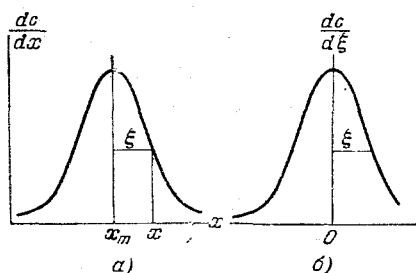


Рис. 8. Седиментационная диаграмма в координатах: $x, \frac{dc}{dx}$ (а) и $\xi, \frac{dc}{d\xi}$ (б).

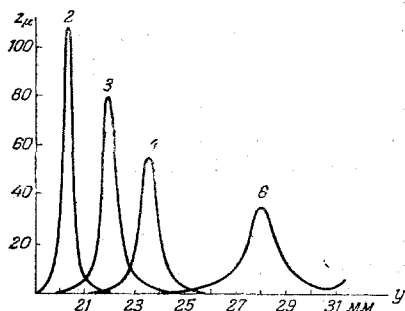


Рис. 9. Расширение седиментирующей границы: y — показания компаратора, по которым находятся значения x и z .

множитель для перехода от экспериментальных координат Z, x к координатам $\frac{dw}{dx}$, x обычно является постоянным числом.

По мере седиментации граница не только смещается, но и расплывается, как видно из рис. 9, где изображены седиментационные диаграммы узкой фракции синтетического каучука, снятые в различные моменты времени.

Это расширение границы вызывается двумя факторами — диффузией и полимолекулярностью. Считая, что эти факторы независимы, можем рассмотреть их в отдельности.

Допустим сначала, что полимер характеризуется непрерывной функцией распределения по константам седиментации

$$q_w(s) = \frac{dw}{ds}, \quad (10,1)$$

и что диффузия настолько мала, что ею можно пренебречь.

Константу седиментации, соответствующую максимуму седиментационной диаграммы x_m , обозначим s_m . При симметричном распределении $s_m = s_w$ — средневесовой константе седиментации. Согласно основной формуле метода седиментационных скоростей в этом случае

$$x_m = x_0 e^{\omega^2 t s_m}, \quad (10,2)$$

где x_0 — координата мениска, t — время от начала опыта, ω — угловая скорость ротора ультрацентрифуги.

Молекулы, характеризующиеся другой константой седиментации, $s = s_m \pm \Delta s$, в тот же момент будут находиться на расстоянии $x = x_m \pm \xi$ от оси вращения (рис. 8, а):

$$x = x_0 e^{\omega^2 t s}. \quad (10,3)$$

Таким образом смещение ξ , характеризующее расширение границы, вызвано наличием распределения $q_w(s)$, т. е. является следствием полидисперсности. Абсолютная величина смещения

$$\xi = x_m |e^{\omega^2 t \Delta s} - 1|. \quad (10,4)$$

Разлагая выражение в скобках в ряд и убеждаясь что можно ограничиться первым членом (ибо обычно $\omega^2 \leq 4 \times 10^7$, $t = 10^3 - 10^4$, а $\Delta s \sim 10^{-13}$), получим:

$$= x_m \omega^2 t \Delta s. \quad (10,5)$$

Принимая x_m за новое начало координат (рис. 8, б), убедимся, что седиментационная диаграмма, т. е. распределение по смещениям

$$\frac{dc}{d\xi} = q_w(\xi_s),$$

вполне эквивалентна исходному распределению (10,1). В самом деле,

$$\frac{dc}{d\xi} = \frac{(x_m \omega^2 t)^{-1} dc}{ds}, \quad (10,6)$$

а функция $\frac{dc}{ds} = f(s)$ с точностью до постоянного множителя совпадает с $q_w(s) = \frac{dw}{ds}$.

Таким образом, функция распределения по константам седиментации — при условии, что можно пренебречь диффузией — может быть получена из седиментационной диаграммы путём простой замены координат. Переход от абсциссы x к s производится по очевидной формуле⁹⁸

$$s = s_m \frac{\ln \frac{x}{x_0}}{\ln \frac{x_m}{x_0}}, \quad (0,7)$$

вытекающей из (10,2) и (10,3).

Ширину распределения $q_w(s)$ охарактеризуем стандартным отклонением σ .

Распределение $\frac{dc}{d\xi}$, очевидно, также может быть охарактеризовано стандартным отклонением δ , которое найдётся из условия (в общем случае вместо модальных значений x_m и s_m , отвечающих максимуму распределения, следует пользоваться средневесовыми значениями, s_w и x_w):

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{1}{2} x_m (e^{\omega^2 t \sigma} - e^{-\omega^2 t \sigma}) = x_m \operatorname{sh}(\omega^2 t \sigma) = \\ &= x_m \left[\omega^2 t \sigma + \frac{(\omega^2 t \sigma)^3}{3!} + \frac{(\omega^2 t \sigma)^5}{5!} + \dots \right].\end{aligned}\quad (10,8)$$

Этот ряд быстро сходится, и для достаточно узких фракций можно пользоваться приближённой формулой

$$\delta = x_m \omega^2 t \sigma. \quad (10,9)$$

Все эти рассуждения справедливы и в случае распределения с несколькими максимумами, которое можно рассматривать, как сумму простых распределений.

Введём теперь в рассмотрение диффузию. Очевидно, группа молекул с определённым значением $s = s_i$ обладает также вполне определённым значением коэффициента диффузии $D = D_i$, так как в конечном счёте и s и D — однозначные (для гомологических рядов) функции молекулярного веса M . В этом случае на распределение $q_w(\xi_s)$ накладываются распределения по смещениям за счёт диффузии $q_w(\xi_D)_i$ (рис. 10). Пунктирная линия на рисунке изображает распределение $q_w(\xi_s)$, сплошные линии — распределения $q_w(\xi_D)_i$. Суммарное распределение оказывается более широким.

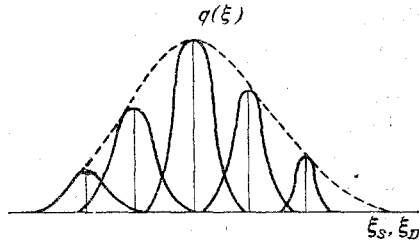


Рис. 10. Схематическое изображение расширений за счёт диффузии (сплошные линии), накладываемых на распределение за счёт полидисперсности (пунктирная линия).

Полагая, что распределения по смещениям за счёт полидисперсности и диффузии независимы, мы можем написать для дисперсии сложного распределения

$$M_2^0 = (m_2^0)_s + \sum_{i=1}^n (m_2^0)_{D_i} \quad (10,10)$$

(теорема теории вероятностей об аддитивности вторых моментов⁹⁹). Элементы суммы в этой формуле

$$(m_2^0)_{D_i} = w_i 2 D_i t, \quad (10,11)$$

где w_i — весовая доля молекул с коэффициентом диффузии D_i , а $2D_i t$ — дисперсия распределения по смещениям за счёт диффузии за время t . Легко видеть, что

$$\sum_{i=1}^n w_i D_i = D_w$$

— средневесовому коэффициенту диффузии, который обычно получается при независимых измерениях D , скажем, по методу Ламма²⁶. Подставляя теперь в (10,10) значение $(m_2^0)_s$, получим окончательно

$$M_2^0 = (x_m \omega^2 t \delta)^2 + 2D_w t. \quad (10,12)$$

Существенно отметить, что в этом выводе единственным допущением является предположение о независимости смещений за счёт седиментации и диффузии. Опыт подтверждает это предположение^{48, 101}.

Можно теперь построить график для каждой из исследуемых фракций

$$\frac{M_2^0}{2t} = \Phi(x_m^2 t) = D_w + \frac{\omega^4 \tau^2}{2} (x_m^2 t). \quad (10,13)$$

Здесь под величиной M_2^0 следует понимать второй момент экспериментальной кривой $\frac{dc}{d\xi}$. Так как обычно седиментационная диаграмма не нормируется к единице, следует просто поделить её второй момент на площадь и подставить в (10,13) вместо M_2^0 . Точки на графике должны лечь на одну прямую, отсекающую по оси ординат отрезок, равный D_w . Тангенс угла наклона этой прямой равен $\frac{\omega^4 \tau^2}{2}$. Таким образом, удаётся разделить расширения, вызванные полимолекулярностью и диффузией.

До недавнего времени на основании работ Гралена^{19, 98} принималось, что при величине коэффициента диффузии $D \leq 10^{-6} \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$ расширением диаграммы за счёт диффузии можно пренебречь. Формула (10,12) позволяет вывести строгий критерий для решения этого вопроса. Зададимся условием, чтобы стандартное отклонение суммарного распределения $q_w(\xi_s, D)$ превосходило стандартное отклонение распределения по смещениям за счёт полидисперсности $q_w(\xi_s)$ не более, чем на 10%. Снова обозначая $\omega^2 x_m \sigma t$ через δ , получим:

$$2Dt = \frac{1 - 0,9^2}{0,9^2} \delta^2,$$

откуда $2Dt \approx 0,25\delta^2$.

Таким образом, если коэффициент диффузии определен независимо, и при этом выясняется, что $2D_w t \leq 0,25 M_2^0$, дальнейшую обработку седиментационной диаграммы можно вести так, как если бы расширение границы было вызвано только полидисперсностью. В большинстве практически важных случаев, при изучении промышленных полимеров, диффузионным уширением седиментирующей границы нельзя пренебрегать.

Метод разделения расширений за счёт диффузии и полидисперсности был предложен в независимых работах Болдуина и Вильямса^{102, 103, 104} и С. Е. Бреслера с сотрудниками^{48, 70, 105}. Изложенная теория позволяет по дисперсии седиментационной диаграммы получить дисперсию распределения $q_w(s)$, а в лучшем случае — когда можно пренебречь диффузией — непосредственно перейти от седиментационной диаграммы к распределению по константам седиментации.

При этом, однако, приходится считаться с концентрационными факторами. Они проявляются двояким образом.

Следует начать с того, что, ввиду секториальной формы кюветы, в ходе седиментации происходит так называемое центробежное разбавление. При седиментации гомогенного вещества концентрация в момент времени t равна

$$c(t) = c_0 e^{-2\omega^2 s t} = c_0 \left(\frac{x_0}{x_m} \right)^2, \quad (10,14)$$

где c_0 — исходная концентрация. При седиментации полидисперсного вещества расширяющуюся границу следует представлять себе, как наложение бесконечно большого числа бесконечно узких границ, соответствующих индивидуальным компонентам. Концентрация c_i каждого такого компонента в момент t окажется $c_i, t = c_{i, 0} e^{-2\omega^2 s_i t} = c_{i, 0} \left(\frac{x_0}{x_i} \right)^2$, т. е. исходное распределение нарушается: быстрые компоненты разбавляются быстрее, чем медленные, и происходит обогащение смеси медленными компонентами. Этот эффект, однако, очень невелик, и его легко учесть; обычно в этом даже нет необходимости, так как при разумном выборе времени t медленное изменение членов $\left(\frac{x_0}{x_i} \right)^2$ подавляется быстро меняющейся функцией распределения, так что достаточно бывает учесть лишь общее разбавление, т. е. множитель $\left(\frac{x_0}{x_m} \right)^2$,^{63, 98, 106}.

Очень большое значение обычно придаётся другому обстоятельству. Концентрация вдоль границы меняется непрерывным образом от нуля до исходной, так что в некоторой точке x

$$c(x) = \int_{x_0}^x \frac{dc}{dx} dx < \int_{x_0}^{x_2 < x_b} \frac{dc}{dx} dx = c_0 \left(\frac{x_0}{x_m} \right)^2,$$

где x_b соответствует дну кюветы, а правый интеграл — концентрации в гомогенной области (ср. § 7), начинающейся в некоторой точке $x_2 < x_b$. Поэтому более лёгкие молекулы, отстающие в процессе седиментации, оказываются в области более низкой концентрации; те же макромолекулы, которые седиментируют быстрее (более тяжёлые), оказываются в области, где концентрация близка к исходной. В настоящее время имеется три точки зрения на вызываемые этим обстоятельством эффекты.

Шведские авторы полагают, что благодаря переменной концентрации происходит сильное сжатие границы, ибо лёгкие компоненты седиментируют с «опережением», т. е. быстрее, нежели они седиментировали бы при той же концентрации, что и тяжёлые. Болдуин¹²⁵ и Вильямс¹²⁶ считают, что кроме этого играет роль эффект Макфарлана (§ 7), благодаря которому описывающая границу функция $\frac{dc}{dx} = q_w(x)$ несколько отличается от функции распределения в гомогенной области, где представлены одновременно все компоненты. Болдуин¹²⁵ полагает, что концентрация лёгких компонентов на седиментационной диаграмме, в связи с упомянутой ранее аномалией, выше, чем в гомогенной области.

Однако имеющийся в настоящее время большой экспериментальный материал показывает, что в области концентраций, пригодных для использования ультрацентрифуги в качестве масс-спектрометра (т. е. при $c_0 < 3 \text{ мг/мл}$), роль указанных эффектов гораздо меньше, чем можно было бы ожидать на первый взгляд, а в некоторых случаях их вообще не удаётся обнаружить. С. Е. Бреслер и автор полагают, что определяющую роль играет интегральный концентрационный эффект, т. е. концентрация в гомогенной области. Как будет показано несколько ниже, разрешающая сила ультрацентрифуги, т. е. соотношение между минимальным смещением δx и минимальной разностью молекулярных весов, пропорциональна величине $1 - a$, где a — показатель в формуле $s = K_s M^{1-a}$. Так как (§ 5) a растёт с концентрацией, смещения, соответствующие одинаковым $\delta M = M_m - M$, делаются тем меньше, чем больше концентрация, и граница сужается. Переменная концентрация вдоль границы должна была бы усугубить этот эффект, но, повидимому, существуют некоторые неучитываемые обстоятельства, сводящие это дополнительное сужение до минимума. Ввиду неясности этого вопроса в настоящее время, мы не будем останавливаться на нём подробно.

Казалось бы, концентрационные эффекты в произвольно выбранной точке x границы можно исключить, экстраполируя соответствующее значение s_x к бесконечному разбавлению, скажем,

по формуле $\frac{1}{s_0} = \frac{1}{s} - Kc_x$, где c_x — локальная концентра-

ция, т. е. $\int_{x_0}^x \frac{\partial c}{\partial x} dx$. Такого рода попытки делались и приводили

к результатам, резко расходящимся с результатами прямой экстраполяции (см. в след. параграфе «Графическое фракционирование»). Как правило, концентрационная зависимость дисперсии распределения оказывается в несколько раз меньше, чем можно было бы ожидать при экстраполяции по локальным концентрациям. Поэтому С. Е. Бреслер и автор полагают, что дополнительным сужением границы за счёт переменной концентрации вдоль неё можно пренебречь. Как мы увидим в следующем параграфе, это мнение подтверждается опытом. С этой точки зрения седиментацию полидисперсного вещества можно наглядно — хотя и не совсем строго — описать как течение растворов индивидуальных компонентов через «пористую среду», образованную остальными компонентами в гомогенной области (впервые понятие о «пористой среде» было введено Огстоном и Фесслером⁵⁸ для монодисперсных растворов).

Положение индивидуальных бесконечно узких границ, из которых складывается функция распределения $q_w(x)$, при этом однозначно определяется плотностью этой пористой среды, т. е. концентрацией в гомогенной области.

Отсюда следует, что концентрационные эффекты можно учесть непосредственно при переходе к распределению по молекулярным весам. Удобнее всего пользоваться при этом зависимостью $s(M, c) = K_s M^{1-a}$, где K_s и a как указывалось, — однозначные функции исходной концентрации, находимые из графика $\lg s = f(\lg M)$ типа рис. 5.

В общем случае

$$q_w(M) = q_w(s) \frac{ds}{dM} = q_w(s) \frac{s}{M} (1-a). \quad (10,15)$$

В случае узкой фракции распределения $q_w(M)$ и $q_w(s)$ можно охарактеризовать стандартными отклонениями μ и σ , связь между которыми найдётся из формулы

$$\sigma = \frac{1}{2} K_s [(M_w + \mu)^{1-a} - (M_w - \mu)^{1-a}], \quad (10,16)$$

где M_w — средневесовой вес. После несложных преобразований найдём, при $\mu < \frac{1}{2} M_w$

$$\sigma \cong \frac{s_w}{M_w} (1-a) \mu, \quad (10,17)$$

причём это соотношение должно быть верным как при бесконечном разбавлении, так и при конечной концентрации, в согласии со сказанным выше. Таким образом, следует считать, что величина

$$\mu' = \frac{\sigma(c)}{s_w(c)} [1 - a(c)] M_w \quad (10,18)$$

от концентрации не зависит и равна истинному стандартному отклонению μ . Следовательно, μ можно рассчитать по данным одного опыта. Слабая зависимость этой величины от c , указанная ранее⁴⁸, как теперь установлено, вызвана некоторыми неточностями расчёта.

В заключение обратим внимание на формулу (10,19). По аналогии со спектральным прибором, мы можем ввести понятие разрешающей силы ультрацентрифуги

$$L = \frac{M}{\delta M}, \quad (10,19)$$

где δM — минимальная разность молекулярных весов, фиксируемая прибором. Заменяя в (10,19) μ' на δM и производя несложные преобразования, получим:

$$L = (1 - a) \frac{\xi + \bar{x} \omega^2 t s_m}{\delta \xi}. \quad (10,20)$$

Таким образом, разрешающая сила ультрацентрифуги зависит не только от параметров прибора (эффективный радиус $\bar{x}$ и максимальная скорость ω), но и от свойств изучаемых молекул: чем более рыхлой является структура клубков (т. е. чем больше величина a), тем хуже ультрацентрифуга разрешает спектр молекулярных весов. Так как $a(c) \approx a + \beta c$ (§ 5), легко видеть, что с увеличением концентрации разрешающая способность также уменьшается: при некоторой предельной концентрации ультрацентрифуга вообще перестаёт реагировать на изменение молекулярного веса.

§ 11. МЕТОДЫ РАСЧЁТА СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ДИАГРАММ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Из предыдущего параграфа вытекают две возможности окончательной обработки опытных данных. Первая из них состоит в непосредственном переходе от седиментационной диаграммы нефракционированного образца к распределению $q_w(s)$ и далее $q_w(M)$. Этот метод представляется наиболее естественным, однако, до последнего времени он считался менее точным, нежели так называемый метод суммирования фракций, при котором непосредственно получают распределения $q_w(s)$ или $q_w(M)$ для отдельных фрак-

ций, а полное распределение получается в результате графического суммирования частных распределений:

$$Q_w(s) = \sum_{i=1}^n [q_w(s)]_i \quad \text{и} \quad Q_w(M) = \sum_{i=1}^n [q_w(M)]_i, \quad (11,1)$$

или

$$Q_w(M) = Q_w(s) (1 - a) \frac{s}{M}. \quad (11,2)$$

Здесь n — число фракций, а распределения $[q_w(s)]_i$ и $[q_w(M)]_i$ для отдельных фракций нормируются таким образом, чтобы

$$\int_0^{\infty} [q_w(s)]_i ds = \int_0^{\infty} [q_w(M)]_i dM = w_i, \quad (11,3)$$

где w_i — весовая доля данной фракции.

К основным преимуществам метода суммирования фракций следует отнести следующие. Во-первых, распределение $q_w(s)$ внутри фракции всегда имеет один максимум и более менее симметрично. При этом, вводя обоснованные модельные представления о распределении, диффузию удаётся легко исключить с помощью изложенного статистического метода. Во-вторых, при этом автоматически получается зависимость $s(M)$, необходимая для окончательных расчётов. Существенно отметить, что таким образом удаётся сразу проверить, состоит ли полимер из одного или нескольких гомологических компонентов, различающихся по составу или строению. Наконец, метод суммирования фракций позволяет получить — как побочный результат — сведения о структуре и размерах макромолекул с помощью одного из приёмов, описанных в I части.

К недостаткам метода относятся большая его трудоёмкость, а также неучитываемая возможность потерь периферических компонентов в процессе «обострения» фракций переосаждением.

Непосредственный пересчёт позволяет получить полное распределение $Q_w(s)$ гораздо быстрее. Однако без фракционирования и здесь невозможен переход к распределению $Q_w(M)$. Работая обоими методами, шведские авторы нередко для сокращения времени ограничивались распределением $Q_w(s)$ для характеристики полимера, что может привести к заблуждениям, ибо компоненты различного состава и строения могут обладать одной и той же константой седиментации. Соответствующий пример будет дан ниже (рис. 17). Однако в том случае, если пересчётная функция $s(M)$ известна, например, при систематических исследованиях механизмов полимеризации или поликонденсации, когда при изменениях условий реакции изменяется только распределение по молекулярным весам, а не химический состав или разветвлённость, — преимущества метода

непосредственного пересчёта бесспорны. Он неприменим, однако, для исследования смешанных полимеров и сополимеров, содержащих компоненты с различным относительным содержанием мономеров.

В ряде работ при изучении фракционного состава авторы ограничивались определением средних параметров фракций, s_0 , D_0 и M . Разумеется, при этом возможности ультрацентрифуги как масс-спектрометра не используются^{72, 74, 109, 92}.

а) Методы непосредственного воспроизведения функции распределения

Для пересчёта седиментационной диаграммы на молекулярно-весовое распределение необходимо решить две задачи, связанные с исключением диффузии и концентрационных эффектов. Первая задача обычно решается очень просто, так как чаще всего к нефракционированным полимерам критерий Гралена применим. В самом деле, мы видели, что второй момент распределения $q_w(s)$ равен $\omega^4 x_m^2 t^2 \sigma^2 + 2D_w t$. Как правило, в нефракционированном полимере дисперсия σ^2 по меньшей мере на порядок величины больше, чем для фракции, а D_w имеет практически тот же порядок, что для средних фракций, благодаря чему членом $2D_w t$ можно пренебречь в сравнении с $\omega^4 x_m^2 t^2 \sigma^2$. При практических расчётах это обстоятельство нуждается всё же в непосредственной проверке. Для этого прежде всего нужно найти «нулевое» время, ибо в результате конвекционных возмущений, имеющих место при разгоне ротора, истинное время образования границы никогда не совпадает с моментом достижения полной скорости. Экстраполируя прямые $\ln x = \varphi(t)$ до пересечения с линией $\psi = \ln x_0$, параллельной оси абсцисс, удаётся найти истинное начало координат, от которого и следует отсчитывать время. Именно это истинное, или «нулевое», время входит во все формулы этой части.

Далее поступают следующим образом. Допустим, в результате опыта получена седиментационная диаграмма неправильной формы, расширяющаяся и деформирующаяся с течением времени. С помощью формулы (10,7) или ещё более удобной

$$s = \ln \frac{x}{x_0} / \omega^2 t \quad (11,4)$$

абсциссы x этой диаграммы могут быть преобразованы в абсциссы s , а ординаты $\frac{dw}{ds}$ находятся умножением ординат Z на $x_m t$ и $\left(\frac{x_m}{x_0}\right)^2$ (если необходимо учесть центробежное разбавление), с последующей нормировкой. Если такое преобразование делается при разных значениях t и приводит к одинаковым распределениям $q_w(s)$, можно считать, что диффузия не искажает процесса размыывания границы за счёт полидисперсности. На рис. 11, а

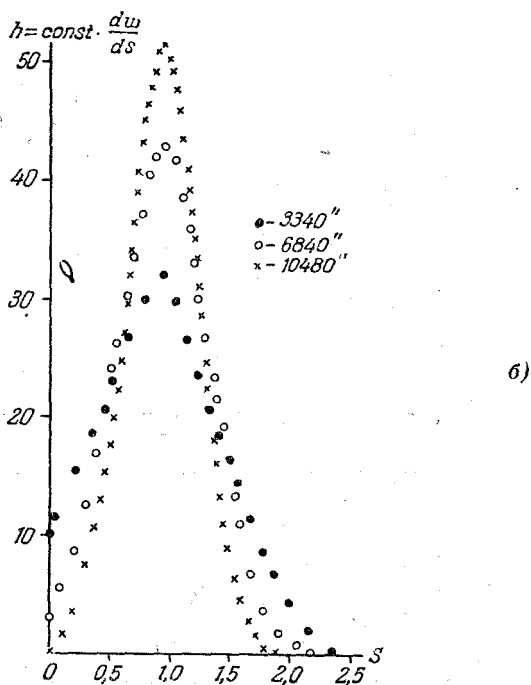
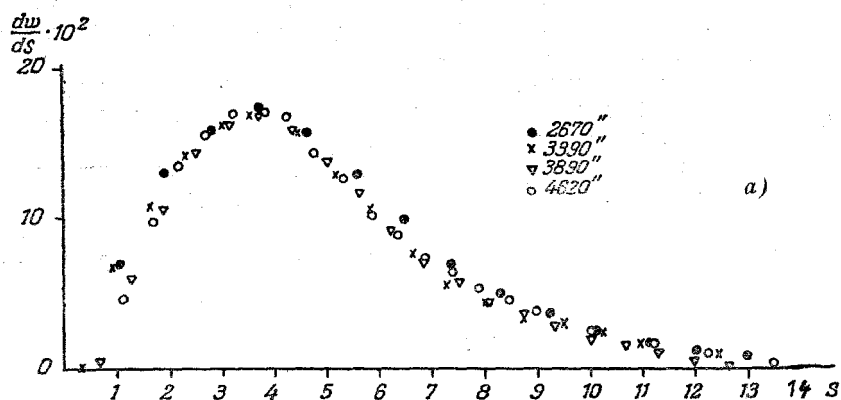


Рис. 11. а) Распределение $Q_w(s)$ для каучука К-2, рассчитанное при различных временах (значения t в сек. указаны на рисунках). б) То-же для одной из фракций этого каучука.

приведён результат такого расчёта для нефракционированного бутадиен-стирольного каучука К-2⁴⁸, а на рис. 11, б — для одной из его фракций. Разница в поведении совершенно очевидна. Распределение $q_w(s)$ для сильно полидисперсного образца остаётся неизменным, а для фракции постепенно сужается, ибо с течением времени относительный вес члена $(\omega^2 x_m t s)^2$ увеличивается в сравнении с $2D_w t$ (см. ниже метод Гостинга).

После исключения диффузии остаётся учесть концентрационные эффекты, для чего имеется несколько путей.

1) Графическое фракционирование согласно Гралену и другие методы экстраполяции

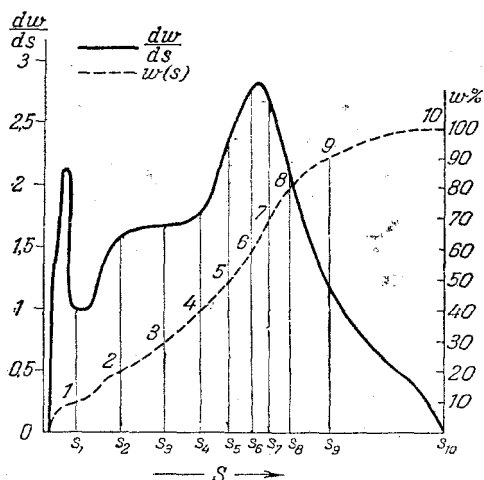


Рис. 12а. «Графическое фракционирование» согласно Гралену.

Усреднением по нескольким экспозициям (для сглаживания статистического разброса точек) получается распределение $q_w(s)$, соответствующее данной концентрации. В соответствии с изложенными различными точками зрения на концентрационные эффекты учёт их может быть произведён разными путями. Наиболее надёжным является эмпирический метод Гралена¹⁹, не основанный на каких-либо априорных допущениях. Грален разделяет диаграмму $\frac{dw}{ds} = q_w(s, c)$, скажем, на 10 «фракций» равного веса. Для этого строится интегральная кривая

$$\int_0^s \frac{dw}{ds} ds = f(s),$$

которая делится равноотстоящими горизонтальными отрезками на 10 частей (рис. 12а); точки пересечения интегральной кривой с этими отрезками дают условные константы седиментации s_j , характеризующие «фракции». По мере понижения исходной концентрации результирующая кривая $q_w(s, c)$ будет изменять свою форму (см. ниже рис. 14), однако подразделение на 10 фракций одинакового веса останется неизменным. Экстраполируя значения s_j к бесконечному разбавлению, удастся таким образом воспроизвести «истинное» распределение. На рис. 12б и 12в иллюстрируется эта процедура для нефракционированного каучука К-3. Как видно

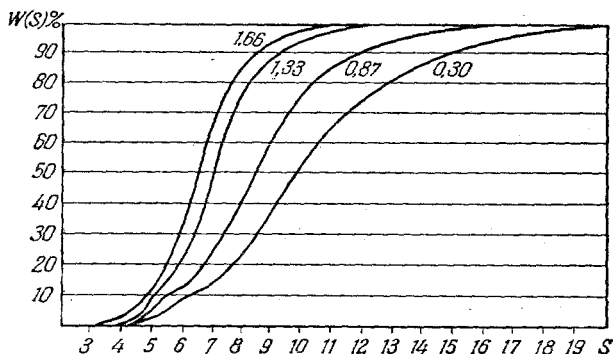


Рис. 12б. Графическое фракционирование для каучука К-3. Интегральные кривые при четырех различных концентрациях.

из рисунка, все «фракции» в интервале от 10 до 90% экстраполируются к $c = 0$ по одному и тому же закону

$$\frac{1}{s_0} = \frac{1}{s} - k''c,$$

где k'' — общий для всех фракций данного полимера параметр, а c — исходная (а не локальная) концентрация, т. е. средняя концентрация в гомогенной области. Аналогичный результат был автором получен и для К-1. При этом оказалось, что k'' имеет то же значение, что и для настоящих фракций — при независимых измерениях, — что хорошо согласуется с концепцией «пористой среды». Хотя преждевременно распространять этот результат, легший в основу изложенных выше соображений, на другие полимеры, можно всё же думать, что требующая много времени процедура графического фракционирования может быть заменена простой экстраполяцией по формуле

$$\frac{dw}{ds_0} \rightarrow \frac{dw}{ds} \frac{ds}{ds_0},$$

причём зависимость $s = f(s_0, c)$ может быть изучена на фракциях. Существенно при этом, однако, чтобы форма всех молекул

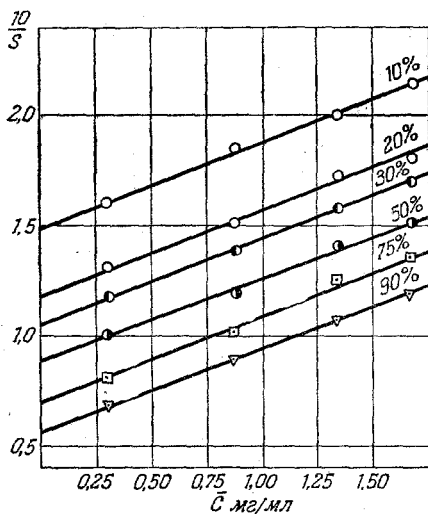


Рис. 12в. Экстраполяция узловых значений s к бесконечному разбавлению для К-3.

была одинакова. В противном случае нарушается однородность «пористой среды» и закон концентрационной зависимости может

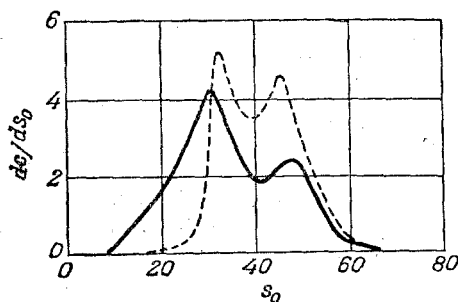


Рис. 13. Распределение $Q_w(s_0)$ для полистирола 98, 107. Пунктирная линия получена методом графического фракционирования; сплошная — методом суммирования треугольников.

измениться. Это было показано Шахманом и Харрингтоном¹²⁴ на примере седиментации вируса табачной мозаики в присутствии вируса кустистой карликовости (молекулы первого имеют форму вытянутых цилиндров, а второго — шариков).

Болдуин¹²⁵ полагает, что за счёт эффекта Макфарлана распределение в гомогенной области отличается от распределения, представляемого седиментационной диаграммой. Им был также предложен довольно быстрый

метод экстраполяции, от описания которого мы, однако, воздержимся, ибо представляется мало вероятным, чтобы эффект Макфарлана — каково бы ни было его происхождение — мог-

играть сколько-нибудь заметную роль при низких концентрациях (хорошее разрешение ультрацентрифуга даёт лишь при 2 мг/мл — ср. рис. 14).

Вместо экстраполяции к бесконечному разбавлению можно попросту сразу пересчитать распределение $q_w(s, c)$ при достаточно малой концентрации на распределение $q_w(M)$, пользуясь соответствующими данной концентрации значениями параметров a и K_s в формуле $s = K_s M^{1-a}$. Такой приём оправдывается тем, что решающую роль игра-

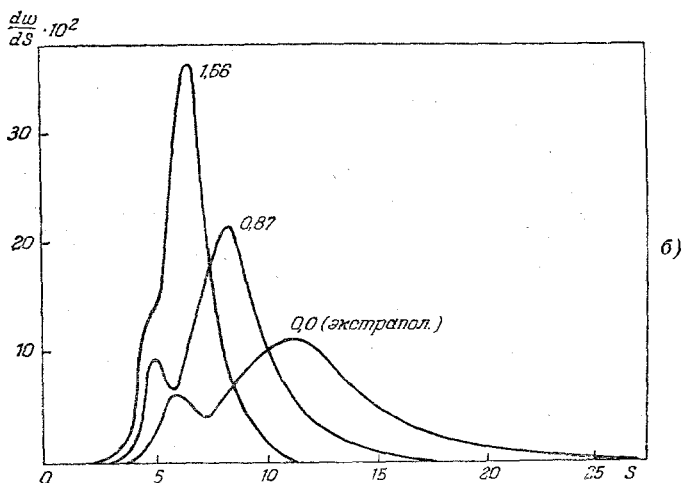
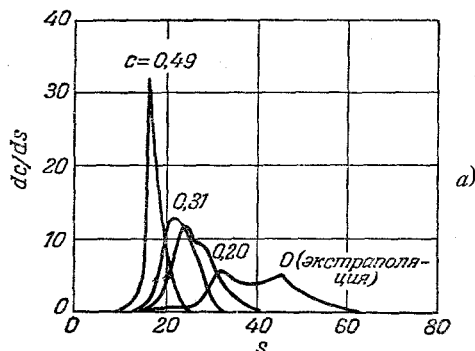


Рис. 14. Зависимость распределения $Q_w(s)$ от концентрации^{98, 99}: а) полистирол; б) каучук. Цифры означают c в г/100 мл.

ет не локальная, а исходная концентрация, как следует из рис. 12в. Значительно ранее сходный приём был предложен Юлландером³⁰, однако он пользовался значениями локальной концентрации и получил искажённые результаты.

На рис. 13 приведены результаты, полученные Граленом и Лагермальмом для полистирола¹⁰⁷. На рис. 14, а и б приведены данные

Гралена для полистирола¹⁰⁷ и автора для каучука К-3, позволяющие судить об увеличении разрешающей силы ультрацентрифуга с уменьшением концентрации.

2) Метод Гостинга¹¹⁰.

В том случае, если диффузией пренебречь нельзя, процедура несколько осложняется. Теперь непосредственное преобразование седиментационной диаграммы (ср. рис. 11, б) даёт величину

$$q_w^*(s) = q_w(x) x \omega^2 t, \quad (11,5)$$

отличающуюся от истинной функции распределения тем, что возмущения, вносимые диффузией, приписываются полидисперсности. Выражение (11,5), кроме того, отличается от (10,6) тем, что x_m заменено переменным множителем x , что, строго говоря, точнее (в пределах диаграммы при широком распределении x меняется примерно на 10—15%).

Метод Гостинга основан на том физическом факте, что вносимые диффузией возмущения увеличиваются с течением времени как $\sqrt{t}$, тогда как возмущения за счёт полидисперсности возрастают пропорционально t . Поэтому в пределе при $t \rightarrow \infty$ $q_w^*(s)$ стремится к истинному значению $q_w(s)$.

Чтобы найти аналитическое выражение, связывающее $q_w^*(s)$ и $q_w(s)$, Гостинг, при некоторых упрощающих предположениях, решает дифференциальное уравнение ультрацентрифуги¹¹¹:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{F} \frac{\partial (F I_{s,D})}{\partial x}, \quad (11,6)$$

в котором F — поперечное сечение секториальной кюветы, а $I_{s,D}$ — масса вещества (характеризуемого параметрами s и D), переносимая в единицу времени через единичное сечение; $I_{s,D}$ находится из уравнения потока:

$$I_{s,D} = -D \frac{\partial c}{\partial x} + s \omega^2 x c. \quad (11,7)$$

В окончательном виде Гостинг получает:

$$q_w^*(s) \cong [q_w(s)] + \frac{D}{\omega^4} \frac{g(s \omega^2 t)}{x^2 t} \left[\frac{d^2 q_w(s)}{ds^2} \right] + \\ + \frac{1}{2} \frac{D^2}{\omega^8} \left[\frac{g(s \omega^2 t)}{x^2 t} \right]^2 \frac{d^4 q_w(s)}{ds^4} + \dots, \quad (11,8)$$

где $g(s \omega^2 t)$ — степенной ряд по $s \omega^2 t$. Можно показать, что коэффициенты при производных от $q_w(s)$ быстро убывают. Под D следует понимать константу диффузии, приписываемую полимеру в целом. При учёте реального распределения констант диф-

фузии получится сходное, но более сложное выражение. Это не отражается на экстраполяционной процедуре, сводящейся к тому, что функция $q_w^*(s)$ воспроизводится при нескольких значениях t , графики делятся равноотстоящими вертикальными хордами на 10—12 частей (по аналогии с рис. 11) и узловые значения $q_w^*(s)$ экстраполируются к бесконечному времени на графике с абсциссами $\frac{1}{x_m^2 t}$.

Метод Гостинга был применён пока лишь один раз в работе Миллера и Хамма⁴⁹, где исследовались различные образцы поливинилпирролидона.

Гостинг не касается вопросов концентрационной зависимости, но она может быть учтена обычным путём. В работе Миллера и Хамма для большинства исследованных образцов этой зависимостью можно было пренебречь.

б) Методы, основанные на суммировании фракций

3) Метод «полуширины» согласно Гралену

При исследовании производных целлюлозы Грален¹⁹ предложил в качестве численной меры полидисперсности принимать «уширение» $\frac{dB}{dx}$, в котором B — отношение площади седиментационной диаграммы к её максимальной ординате («полуширина»). Легко показать, что при отсутствии диффузии

$$\frac{dB}{dx} = \frac{\int_0^\infty q_w(s) ds}{s_m \left(\frac{dw}{ds} \right)_{s_m}} = \frac{\Delta s}{s_m}, \quad (11,9)$$

где Δs — полуширина распределения $q_w(s)$.

Строго говоря, из-за секториального разбавления $\frac{dB}{dx}$ является слабой функцией времени. Учитывая этот эффект, Чинелл^{98, 112} предлагает выражение, не зависящее от времени:

$$\frac{d\bar{B}}{dx} = \frac{d}{dx} \left[\frac{c_0}{\left(\frac{x_m}{x_0} \right) \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=x_m} \ln \frac{x_m}{x_0}} \right] \quad (11,10)$$

и аналогичным образом связанное с s_m и Δs .

Нетрудно видеть, что метод полуширины является менее строгим вариантом статистического метода С. Е. Бреслера и автора, изложенного в предыдущем параграфе. «Полуширина» Δs является

сравнительно простой функцией стандартного отклонения σ и связана с «полушириной» распределения $q_w(M)$ равенством

$$\frac{\Delta s}{s_m} = \frac{1}{1-a} \frac{\Delta M}{M}, \quad (11,11)$$

совершенно идентичным (10,17).

Однако при наличии диффузии «полуширина» уже не может быть получена столь же просто, как стандартное отклонение σ .

4) Метод треугольников Чинелла и Ронби⁹⁸

Чтобы от полуширины Δs перейти к распределению $q_w(s)$, следует придать Δs более ясный геометрический смысл. Ронби¹¹³ предложил приблизительно изображать фракции на диаграмме в виде равнобедренных треугольников с модой s_m . В этом случае Δs —

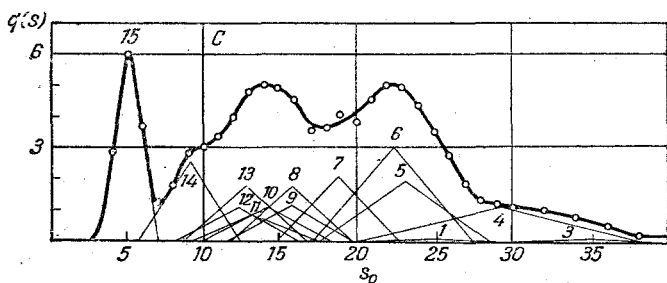


Рис. 15. Суммирование фракций и распределение $Q_w(s)$ для нитроцеллюлозы^{98, 113}.

попросту средняя линия треугольника, и суммирование фракций сводится к графическому суммированию ординат треугольников на общей диаграмме $\frac{dw}{ds}, s$.

На рис. 15 изображены результаты этой процедуры для фракций нитроцеллюлозы^{98, 113}. Высота треугольников H в выбранном масштабе равняется $\frac{w_i}{\Delta s}$, где w_i — весовая доля данной фракции. На рис. 15 обращает на себя внимание резкий пик в области малых молекулярных весов, соответствующий гемицеллозам (ср. § 8).

На рис. 16 изображено суммарное распределение, полученное Чинеллем^{108, 98} для полиметилметакрилата. Это распределение хорошо коррелирует с результатом непосредственного пересчёта седиментационных диаграмм нефракционированного полимера. Неправильная форма распределения позволяет предполагать несколько параллельных механизмов полимеризации. Больше информации

дало бы в этом отношении распределение $q_w(M)$, которое, к сожалению, не было получено.

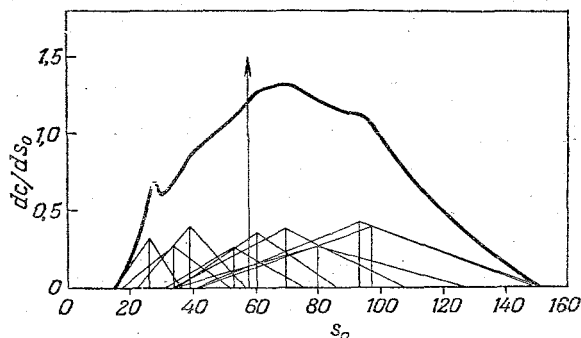


Рис. 16. Суммирование фракций и распределение $Q_w(s)$ для полиметилметакрилата 98, 108.

В работе Гралена и Лагермальма¹⁰⁷ исследовалось молекулярно-весовое распределение полистирола (рис. 13). Наличие двух

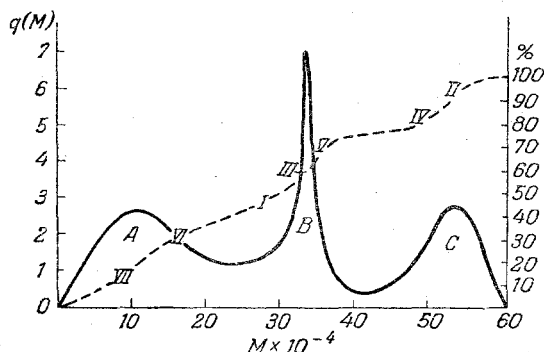


Рис. 17. Распределение $Q_w(M)$ (сплошная линия) для полистирола¹⁰⁷, полученное графическим дифференцированием интегральной кривой осаждения $W(M)\%$ (пунктирная линия). Римские цифры соответствуют положению M_m фракций в порядке их выпадения.

максимумов в этом распределении ясно указывает на два параллельных механизма полимеризации^{*)}.

*) На самом деле их было даже три. Недостаток методов, ограничивающихся построением распределения $q_w(s)$, состоит как раз в том, что не учитывается возможность различных зависимостей $s(M)$ в пределах одного образца. Распределение $q_w(M)$ для того же образца, рассчитанное путём построения интегральной ступенчатой кривой $c = f(M)$ (ср. § 8), приведено на рис. 17.

Резюмируя, можно сказать, что метод треугольников, повидимому, даёт в целом правильное представление о полидисперсности; однако он ограничен областями больших молекулярных весов, порядка 10^6 , ибо при меньших весах воздействие диффузии становится весьма ощутимым. В частности, в упомянутых работах пренебрежение диффузией далеко не всегда оправдано.

5) Применение метода модельных функций

Грален^{19,98} предложил по аналогии с функцией Крэмера-Лансинга изображать функцию распределения по константам седиментации в форме

$$q_w(s) = K_s e^{-y^2}; \quad y = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{s}{s_m}. \quad (11,12)$$

Параметр функции γ при этом легко удаётся связать с полушириной B или Δs .

Юландер³⁰ ввёл функцию

$$\frac{dw}{ds} = K_s e^{-y^2}; \quad y = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{1}{k} \left(\frac{s}{s_m} + k - 1 \right) \quad (11,13)$$

с тремя параметрами, s_m , k и γ , позволяющую, по его мнению, одновременно получать из данных опыта ширину и асимметрию распределений. Этот метод исследований был применён на различных образцах нитроцеллюлозы.

6) Метод эквивалентных гауссовых распределений

Этот метод был разработан в лаборатории С. Е. Бреслера⁷⁰. С формальной стороны этот метод представляет собой комбинацию метода модельных функций с методом суммирования фракций. Однако выбор модельной функции делается на основе конкретной физической гипотезы, а правильность этого выбора удаётся доказать прямым путём.

Основной вопрос, который подлежит решению, связан с выяснением характера распределения молекулярных весов внутри фракции.

Теория равновесной растворимости полимеров предсказывает, что фракции должны иметь широкое молекулярно-весовое распределение. Однако функция распределения осаждаемого полимера не определяется равновесной растворимостью. В полимерах равновесие устанавливается очень медленно и с большим трудом. Поэтому процесс фракционирования при осаждении регулируется не только и не столько термодинамическими, сколько кинетическими факторами. При экспериментальном осуществлении фракционирования большое значение имеют различные случайные обстоятельства: скорость прибавления осадителя и быстрота перемешивания, а также изменения температуры. Вследствие этого, если не приняты исключительные меры предосторожности,

обычно не удаётся полностью и во всех деталях воспроизвести процесс фракционирования одного и того же полимера. Фракции, выпадающие при двух последовательно проведённых осаждениях, несколько отличаются друг от друга, хотя количества прибавляемого осадителя могут быть в точности одинаковы.

На основе этих соображений С. Е. Бреслер сформулировал гипотезу, согласно которой численное распределение $q_n(M)$ внутри каждой фракции вокруг среднего веса является случайным и подчиняется закону ошибок. Если ввести такое предположение, можно сразу прийти к аналитическому выражению для функции распределения по молекулярным весам внутри фракции:

$$\frac{dn}{dM} = q_n(M) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\mu} e^{-\frac{(\Delta M)^2}{2\mu^2}}. \quad (11,14)$$

Здесь $\Delta M = M - \bar{M}$ — отступление молекулярного веса от наиболее вероятного значения $\bar{M}$ (для данной фракции), N — полное число частиц, μ — стандартное отклонение, которое, как известно, в данном случае явным образом входит в функцию распределения. Из этой гипотезы следуют четыре важные теоремы, заключающиеся в себе возможность экспериментальной проверки самой гипотезы. Поскольку весь метод подробно описан в статье С. Е. Бреслера и автора⁷⁾, здесь мы приведём эти теоремы без доказательства.

Теорема 1. Если молекулярно-весовое распределение внутри фракции является гауссовым, а стандартное отклонение μ невелико (μ по крайней мере в три раза меньше, чем наиболее вероятный вес $\bar{M}$), то распределение по константам седиментации, константам диффузии, смещениям и т. д. также будет гауссовым для каждой фракции.

Иными словами, если имеет место соотношение (11,14), из него следует, что

$$\left. \begin{aligned} q_n(s) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\Delta s)^2}{2\sigma^2}} \\ q_n(\xi_s) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta} e^{-\frac{\xi_s^2}{2\delta^2}} \end{aligned} \right\} \quad (11,15)$$

причём параметры σ и δ определяются по общим формулам (10,9) и (10,17).

Теорема 2. Если фракции удовлетворяют поставленным выше условиям, т. е. являются нормальными (гауссовыми) с достаточно малым стандартным отклонением, то все средние веса для этих фракций, независимо от метода их определения, должны совпадать.

Из элементарных статистических соображений следует, что среднечисленный вес M_n , определяемый осмотически или методом концевых групп, совпадает с наиболее вероятным весом $\bar{M}$.

Для средневесового веса, получаемого при измерении рассеяния света, получается

$$M_w = \bar{M} \left(1 + \frac{\mu^2}{\bar{M}^2} \right). \quad (11,16)$$

Даже в тех случаях, когда $\mu = 0,33\bar{M}$, разница между весами M_n и M_w не достигает 10%.

Вискозиметрический средний молекулярный вес M_η лежит в промежутке между M_n и M_w ¹¹⁴. Поэтому и он должен практически совпадать с двумя предыдущими средними весами.

Бажным следствием этой теоремы является то обстоятельство, что модальное значение молекулярного веса в весовом распределении $q_w(M) = M q_n(M) = \frac{M}{\sqrt{2\pi}\mu} e^{-\frac{(\Delta M)^2}{2\mu^2}}$ оказывается в точности равным средневесовому весу, в чём легко убедиться непосредственным вычислением, т. е.

$$M_m = \bar{M} \left(1 + \frac{\mu^2}{\bar{M}^2} \right) = M_w, \quad (11,17)$$

где M_m — модальное значение. Совпадение модального и среднего значений, вообще говоря, является признаком симметрии распределения. Поскольку же в данном случае весовое распределение отличается от гауссова только медленно растущим предэкспоненциальным множителем M , можно убедиться, что практически умножение экспоненциального множителя на M сводится к сдвигу всего распределения по оси молекулярных весов в сторону больших весов на величину $\delta M = \frac{\mu^2}{M}$, и фактическое распределение $q_w(M)$

для не слишком широкой фракции может быть заменено эквивалентным гауссовым распределением около веса M_m . В этом заключается теорема 3.

Теорема 3. В первом приближении не только численные, но и весовые распределения по молекулярным весам, константам седиментации, константам диффузии, смещениям и т. д. должны быть гауссовыми, с теми же значениями стандартных отклонений, что и у численных распределений.

Теорема 4. Экспериментальные кривые, представляющие собой функцию распределения по смещениям $q_w(\xi)$, также являются гауссовыми.

Это следует из общих теорем теории вероятностей.

Таким образом,

$$q_w(\xi) = \frac{\text{const}}{\sqrt{2\pi\bar{\xi}^2}} e^{-\frac{\xi^2}{2\bar{\xi}^2}}, \quad (11,18)$$

где

$$\bar{\xi}^2 = \delta^2 + 2Dt.$$

Это обстоятельство значительно упрощает расчёт второго момента седиментационных диаграмм, который оказывается попросту равным

$$M_2^0 = \frac{F^2}{2\pi H^2}, \quad \bar{\xi}^2 = \frac{M_2^0}{F}, \quad (11,19)$$

где F — площадь, а H — максимальная ордината седиментационной диаграммы.

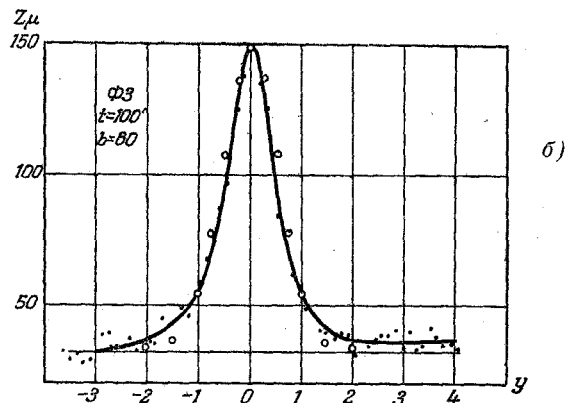
Полученные таким образом значения подставляются в (10,13) и производится разделение уширений за счёт полимолекулярности и диффузии. Если коэффициент диффузии измерен независимо, можно стандартное отклонение σ рассчитывать непосредственно по формуле

$$\sigma = \left(\frac{\bar{\xi}^2 - 2Dt}{\omega^4 x_m^2 t^2} \right)^{1/2}. \quad (11,20)$$

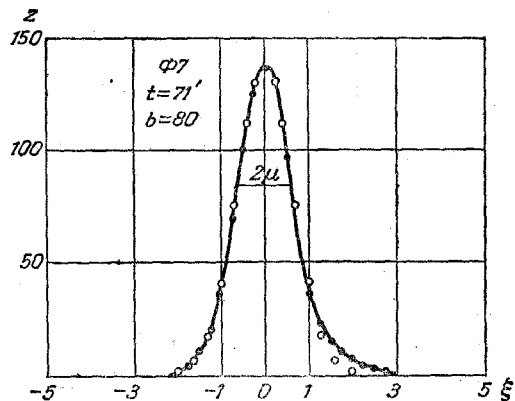
На рис. 18, 19 и 20 приведены некоторые экспериментальные подтверждения этих теорем. Рис. 18 показывает экспериментальные кривые для ряда фракций одного каучука. На экспериментальные кривые нанесены точки для гауссовых функций, ближе всего передающих экспериментальные данные. Мы убеждаемся в том, что совпадение получается вполне удовлетворительным.

Формула (10,13) позволяет независимым образом проверить теорию. Действительно, откладывая для ряда последовательных моментов времени величины $\frac{\bar{\xi}^2}{2t}$, относящиеся к одной и той же фракции, как функцию аргумента $x^2 t$, мы должны получить прямую с начальной ординатой, равной D_w . На рис. 19 изображены полученные на опыте прямые для ряда фракций. На оси ординат отмечены точки D_w , определённые независимым путём. Мы убеждаемся в том, что в большинстве случаев теория прекрасно совпадает с опытом. Величины коэффициентов диффузии, измеренных непосредственно и найденных из седиментационных диаграмм, оказываются одинаковыми⁴⁸.

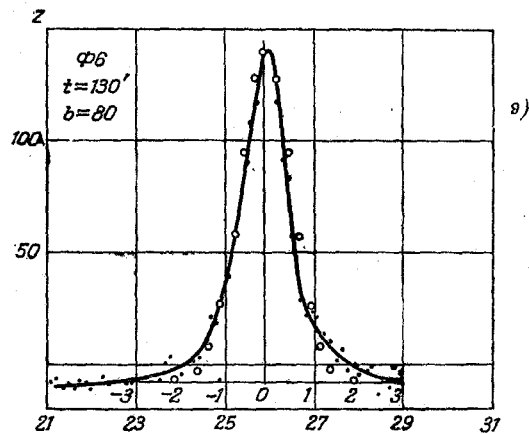
Третий важнейший вывод из теории, сформулированный в теореме второй, заключается в равенстве различных средних молекулярных весов для данной фракции. Рис. 20 иллюстрирует справедливость этого правила. По оси ординат отложены значения логарифмов констант седиментации различных фракций в функции логарифма молекулярного веса, измеренного различными методами. Видно, что точки, соответствующие всем фракциям одного и того же синтетического каучука, хорошо укладываются на прямую, причём разброс молекулярных весов для одних и тех же фракций при различных методах измерения лежит в пределах ошибок



б)



а)



в)

Рис. 18. Седиментационные диаграммы для трёх фракций бутадиенового каучука⁴⁸ в координатах Z, ξ или Z, y ($y = \text{const} + x$). Точки — экспериментальные значения Z , кружки — эквивалентные гауссовы распределения. b — дистанция шкалы ($Z = \text{const} \times b \times \frac{dc}{dx}$). а) 3-я фракция; б) 6-я фракция; в) 7-я фракция.

измерений. Опыт не обнаруживает каких-либо систематических отклонений от предсказанной зависимости.

В согласии с формулами (11,1) и (11,2) расчёт молекулярно-вещного распределения может быть произведён либо непосредственно вычисленными значениям μ , либо путём пересчёта суммарного распределения $Q_w(s)$ на $Q_w(M)$. В первом случае следует помнить, что значения μ не могут превышать $0,33 M_m$; если это условие не удовлетворяется, фракции нельзя считать гауссовыми, и предварительно следует просуммировать распределения $[q_w(s)]_i$. При последующем пересчёте на $Q_w(M)$ необходимо учитывать возможность аномалии зависимости $s(M)$ при малых молекулярных весах. Это же относится и к непосредственному расчёту по второму пути. Подробно эти вопросы рассмотрены в работе С. Е. Бреслера, И. Я. Поддубного и автора⁴⁸. В этой работе метод был проверен на трёх синтетических каучуках. На рис. 21, а показана процедура суммирования фракций и полное распределение $Q_w(s)$ для дивинильного каучука К-1. (При $c_0 = 2 \text{ мг/мл}$). На рис. 21, б показаны полные распределения $Q_w(s)$ для К-3, полученные суммированием фракций и непосредственным пересчётом для нефракционированного каучука (распределения экстраполированы к бесконечному разбавлению). Согласие обоих методов следует признать весьма удовлетворительным, но характерно, что распределение для нефракционированного каучука — несколько шире; точно такой же результат был получен для двух других каучуков. Это позволяет думать, что на самом деле при переосаждении фракций была потеряна часть периферических компонентов.

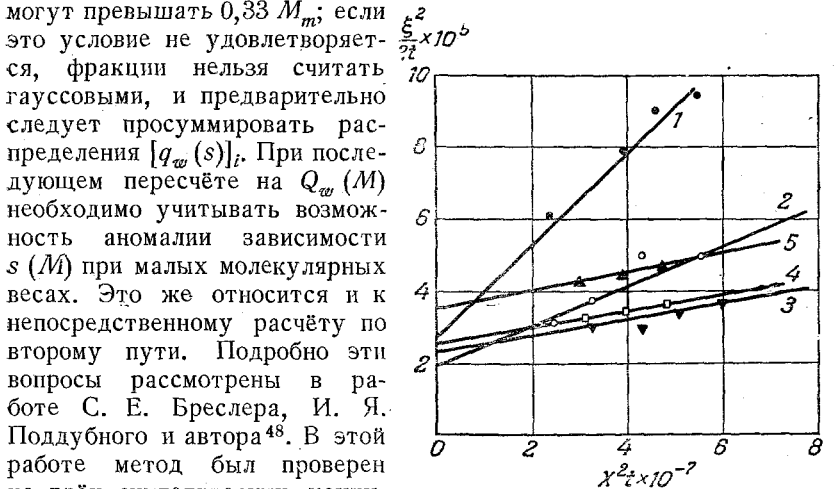


Рис. 19. Разделение расширений за счёт диффузии и полидисперсности для 5 фракций дивинил-стирольного каучука⁴⁸. Деления на оси ординат соответствуют значениям D_w (с учётом температуры опыта).

На рис. 22 и 23 приведены распределения $Q_w(M)$ для дивинилового и дивинил-стирольного СК в сопоставлении с аналогичными распределениями, полученными методом графического дифференцирования интегральной кривой осаждения.

Как видно, метод ультрацентрифуги даёт более широкую и детализированную картину распределения, хотя рутинный метод построения ступенчатой кривой в целом также даёт правильное

представление о характере распределения, что оспаривалось некоторыми авторами.

Метод эквивалентных гауссовых распределений был также применён к исследованию полиамидов¹⁰⁵. Эта работа весьма ярко

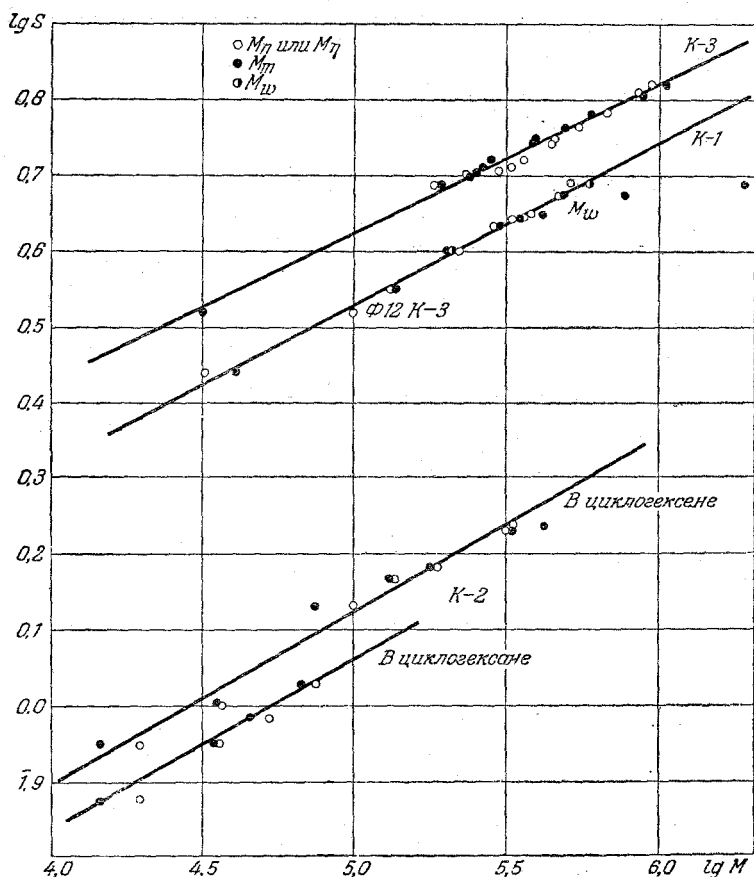


Рис. 20. Функции $\lg s = f(\lg M)$ для трёх СК⁴⁸.

иллюстрирует некоторые соображения, высказанные во введении ко II части.

Согласно Флори¹¹⁵ полиамиды образуются в процессе «равновесной» поликонденсации, при которой рост цепочек сопровождается одновременным чисто статистическим распадом. При этом предполагается, что все функциональные группы одинаково реак-

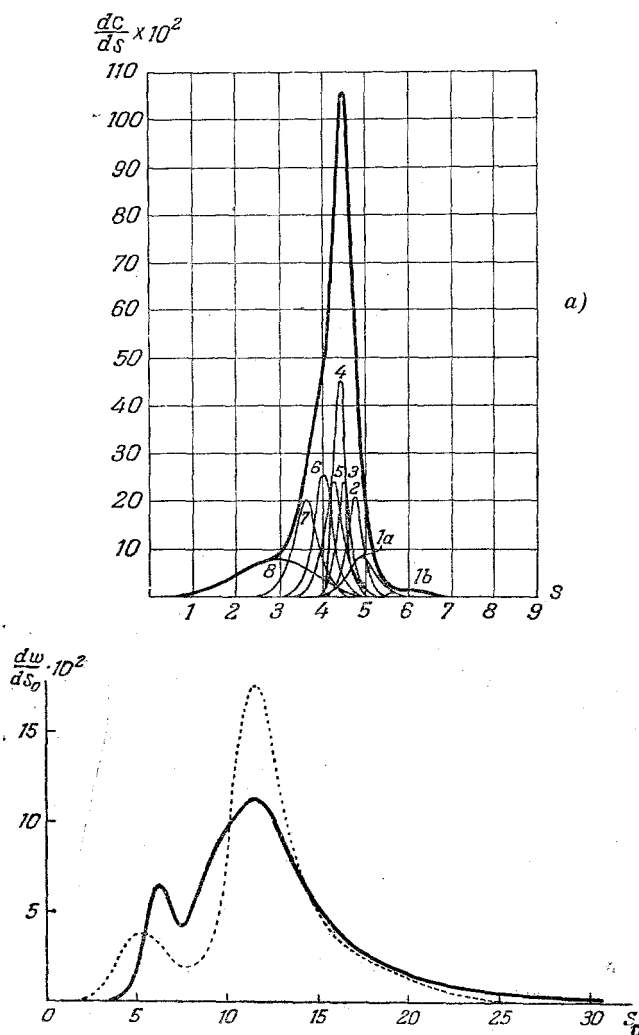


Рис. 21. а) Суммирование фракций и распределение $Q_w(s)$ для дивинилового каучука⁴⁸. б) Сравнение распределений $Q_w(s)$ для К-3, полученных суммированием фракций (пунктирная линия) и непосредственным расчётом для нефракционированного каучука (сплошная линия).

тивны. Если p — степень завершенности реакции, а x — степень полимеризации, то

$$q_w(x) = p^{x-1}x(1-p)^2. \quad (11,21)$$

Подставляя сюда $p = \frac{x-1}{x}$ и переходя к молекулярным весам, нетрудно убедиться, что (11,21) совпадает с распределением Шульца (9,6) при $\beta=0$. Такое же распределение, как показал В. Кун¹¹⁶, должно получиться при абсолютно статистическом распаде бесконечно длинных цепных молекул.

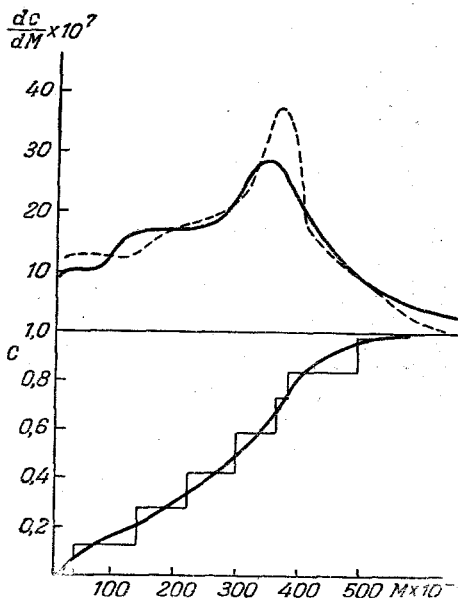


Рис. 22. Распределение $Q_w(M)$ для дивинилового каучука⁴⁸.

«Равновесное» распределение является наиболее широким из всех модельных распределений, причём ширина его должна неограниченно возрастать с увеличением степени завершенности реакции. Однако сам Флори¹¹⁵ указывает, что на опыте подобное распределение для продуктов поликонденсации не наблюдалось. Напротив, из опытов В. В. Коршака с сотрудниками¹¹⁷ следует, что даже при очень высоких степенях завершенности реакции распределение остаётся достаточно узким. Это объясняется тем, что на самом деле динамическое равновесие между образованием и распадом цепочек является более сложным процессом, нежели предполагал Флори.

В частности, Флори не учитывает возможности внедрения свободных функциональных групп в уже проросшие цепочки с последующим распадом этих цепочек и новым присоединением внедрившейся группы к одному из остатков распавшейся молекулы. С увеличением p подобные реакции межцепочного обмена должны учащаться, так как, во первых, с ростом степени полимеризации увеличивается число связей, способных разрушаться, и, во-вторых, увеличивается количество выделившейся в процессе поликонденсации воды, вследствие чего возрастает вероятность гидролиза. Поэтому доля очень длинных цепочек не может быть велика, и характерный для распределения Флори высокомолекулярный «хвост» не должен иметь места, а следует

ожидать лишь сравнительно небольшого разброса молекулярных весов около средней величины. Как показал С. Е. Бреслер¹⁰⁸, в этом случае функция распределения должна иметь вид

$$q_w(x) = \frac{x (\bar{x}_n)^x}{x!} e^{-\bar{x}_n} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{x}_n}} e^{-\frac{(x-\bar{x}_n)^2}{2\bar{x}_n}}, \quad (11,22)$$

где $\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$ — среднечисленная степень полимеризации.

На рис. 24 приведены экспериментальные кривые распределения для трёх образцов растворимого в метаноле смешанного полиамида (реакция обрывалась при разных степенях завершён-

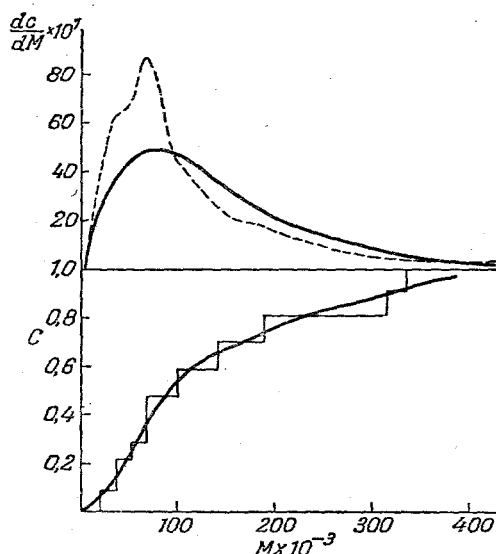


Рис. 23. Распределение $Q_w(M)$ для дивинил-стирольного каучука⁴⁸.

ности). Пунктирные линии изображают распределения Флори, соответствующие тем же p , а вертикальные штрихи — ширины, рассчитанные по формуле (11,22). Эти кривые свидетельствуют о принципиальном расхождении теории Флори с опытными данными. Формула С. Е. Бреслера, выведенная на основании предложенного В. В. Коршаком механизма поликонденсации, лучше согласуется с опытом, однако теория, очевидно, нуждается в дальнейшем развитии.

Перетасовка звеньев в результате межцепного обмена была доказана и другим путём. Смесь двух фракций с молекулярными

весаи 16 и 58×10^8 нагревалась в условиях поликонденсации. Функция распределения получилась совершенно такого же вида, как на рис. 24, с максимумом около $25\,000$. Следовательно,

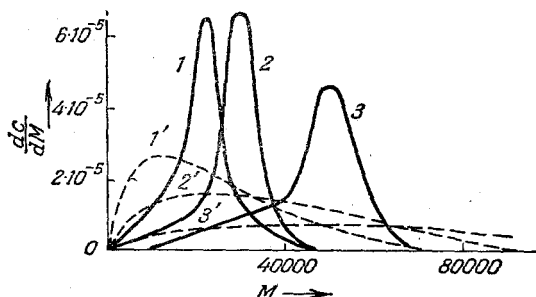


Рис. 24. Распределение $Q_w(M)$ для полиамидов 10^5 .
Объяснения см. в тексте.

независимо от исходного материала (мономеры или смесь готовых полимеров) в результате поликонденсационного равновесия устанавливается однотипное распределение молекулярных весов.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность проф. С. Е. Бреслеру за просмотр и критику рукописи.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950.
2. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
3. В. А. Каргин, С. Папков, З. А. Роговин, ЖФХ **10**, 607 (1937).
4. В. А. Каргин, С. Папков, З. А. Роговин, ЖФХ **13**, 206 (1939).
5. В. А. Каргин, А. Тагер, ЖФХ **15**, 1029, 1036 (1941).
6. М. В. Волькенштейн, ДАН **78**, 879 (1951).
7. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ЖФХ **26**, 1062 (1952).
8. В. Н. Цветков, ДАН **78**, 1123 (1951).
9. Svedberg, K. O'Pedersen, The Ultracentrifuge. Oxford, 1940.
10. A. Dumanski, Kolloid — Zeits. **12**, 6 (1913).
11. R. Simha, J. Phys. Chem. **44**, 25 (1940).
12. R. Simha, J. Chem. Phys. **13**, 188 (1945).
13. H. Kuhn, W. Kuhn, J. Polymer Sci. **5**, 519 (1950); **9**, 1 (1952).
14. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys. **16**, 565 (1948).
15. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys. **17**, 442 (1949).
16. P. Debye, J. Chem. Phys. **14**, 636 (1948).
17. P. Debye, A. M. Bueche, J. Chem. Phys. **16**, 573 (1948).
18. P. J. Flory, T. G. Fox, J. Phys. and Colloid Chem. **53**, 197 (1949).
19. N. Gralen, Sedimentation and diffusion measurements on cellulose and cellulose derivatives. Uppsala, 1944.
20. R. Signer, H. Gross, Helv. Chim. Acta. **17**, 59 (1934).
21. E. O. Kraemer, W. D. Lansing, Nature **133**, 870 (1934); E. O. Kraemer и др. J. Amer. Chem. Soc. **60**, 757 (1938); E. O. Kraemer, J. Phys. Chem. **45**, 660 (1941).

22. Т. Сведберг, Успехи химии **4**, 711 (1935).
23. Т. Сведберг, Успехи химии **6**, 715 (1937).
24. А. Г. Пасынский, Успехи химии **10**, 519 (1941).
25. Н. А. Фигуровский, Седиментометрический анализ. Изд. АН СССР, 1948. См., в частности, стр. 313 и далее.
26. O. Lamn, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Uppsaliens. Ser. IV, **10**, № 6 (1937).
27. К. В. Чмутов, И. Я. Слоним, ЖФХ **24**, 1383 (1950).
28. J. Philpot, Nature **141**, 283 (1938).
29. H. Svensson, Ark. Kemi., Mineral. och. Geol. **22A**, № 10 (1946).
30. I. Jullander, Ark. Kemi., Mineral. och. Geol. **21A**, № 8 (1945).
31. M. Wales, J. Phys. and Colloid Chem. **52**, 235 (1948).
32. a) S. Singer, J. Polym. Sci. **2**, 290 (1947); b) J. Chem. Phys. **15**, 341 (1947).
33. W. Kuhn, Kolloid-Zeits. **68**, 2 (1934).
34. Г. Марк, Современные методы исследования высокополимерных соединений, Ленинград, 1936.
35. H. Mark, H. James, E. Guth, Adv. in Colloid Sci. **2**, 253 (1946).
36. W. Kuhn, Experientia **1**, 6, 9 (1945).
37. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, ЖЭТФ **9**, 1094 (1939).
38. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР 1945.
39. М. В. Волькенштейн, ЖФХ **26**, 1072 (1952).
40. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, УФН **49**, 501 (1953).
41. a) M. L. Huggins, J. Phys. Chem. **42**, 911 (1938); b) H. C. Brinkman, Physika **13**, 447 (1947).
42. H. Kuhn, F. Moning, W. Kuhn, Helv. Chim. Acta. **36**, 731 (1953).
43. P. J. Flory, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1909 (1951).
44. P. J. Flory, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1915 (1951).
45. T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1097, 1557 (1942).
46. P. J. Flory, J. Chem. Phys. **17**, 303 (1949).
47. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys. **20**, 212 (1952).
48. С. Е. Бреслер, И. Я. Поддубный, С. Я. Френкель, ЖТФ **23**, 1521 (1953).
49. L. Miller, F. Hamn, J. Phys. Chem. **57**, 110 (1953).
50. S. Newman, J. Riseman, F. Eirich, Proc. Intern. Colloq. on Macromolecules, Amsterdam, 1949. — Amsterdam, 1950.
51. S. Newman, L. Loeb, C. M. Conrad, J. Polymer Sci. **10**, 463 (1953).
52. B. H. Zimm, J. Chem. Phys. **18**, 830 (1950).
53. P. Debye, J. Phys. and Colloid. Chem. **51**, 18 (1947); Ger. Oster. Chem. Revs. **43**, 319 (1948).
54. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, Гостехиздат, 1951.
55. R. Stein, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 159 (1946).
56. P. Flory, L. Mandelkern, W. Krigbaum, G. Scheraga, J. Chem. Phys. **20**, 1393 (1953).
57. S. Newman, J. Eirich, J. Colloid. Sci. **5**, 541 (1950).
58. A. Ogston, J. Fessler, Trans. Faraday Soc. **47**, 667 (1951).
59. L. Mandelkern, G. Scheraga, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 179 (1953).
60. B. H. Zimm, J. Chem. Phys. **14**, 164 (1946).
61. В. Н. Цветков, ДАН **78**, 465 (1951). См. также ⁸.
62. R. J. Goldberg, J. Phys. Chem. **57**, 194 (1953).
63. См., например, H. Schachman, W. Kauzmann, J. Phys. and Colloid. Chem. **53**, 150 (1949).
64. J. Burgers, Proc. Koninkl. Acad. Sci. Amsterdam. **44**, 1045, 1177 (1941).
65. J. Burgers, Proc. Kon. Acad. Sci. Amsterdam **45**, 9, 126 (1942).

66. O. Lamm, *Acta. Chem. Scand.* **7**, 173 (1953).
67. P. J. Flory, W. Krigbaum, *J. Chem. Phys.* **18**, 1087 (1950).
68. P. J. Flory, L. Mandelkern, *J. Chem. Phys.* **19**, 984 (1951).
69. В. Н. Цветков, *ЖЭТФ* **21**, 701 (1951).
70. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, *ЖТФ* **23**, 1502 (1953).
71. G. V. Schulz, *Zeits. Physik. Chem.* **193**, 168 (1944).
72. G. V. Schulz, J. Hengstenberg, *Die Makromol. Chem.* **2**, 5 (1948).
73. J. Rosenberg, C. Beckmann, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **46**, 209 (1945).
74. W. Sholtan, *Die Makromol. Chem.* **7**, 209 (1952).
75. M. Wales, *J. Phys. and Colloid Chem.* **55**, 282 (1951).
76. G. Kegéles, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 1302 (1947).
77. M. Wales, F. Adler, K. van Holde, *J. Phys. and Colloid. Chem.* **55**, 145 (1951).
78. M. Wales, *J. Appl. Phys.* **22**, 735 (1951).
79. P. Debye и др., *J. Chem. Phys.* **14**, 687 (1945).
80. M. Wales, J. W. Williams, *J. Polymer Sci.* **8**, 449 (1952).
81. W. J. Archibald, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **43**, 211 (1942).
82. W. J. Archibald, *J. Applied Phys.* **18**, 362 (1947).
83. D. Iphantis, D. Waugh, *J. Phys. Chem.* **57**, 312 (1953).
84. W. J. Archibald, *J. Phys. and Colloid. Chem.* **51**, 1204 (1947).
85. С. Е. Бреслер и др. *Изв. АН СССР, сер. физ.* **13**, 392 (1949).
86. С. Е. Бреслер и др. *Биохимия* **17**, 44 (1952).
87. С. Е. Бреслер, К. С. Макаров, С. Я. Френкель, *Биохимия* **19**, 88 (1954).
88. H. Gutfreund, A. G. Ogsten, *Biochem. J.* **44**, 163 (1949).
89. F. Billmeyer, W. H. Stockmayer, *J. Polymer Sci.* **5**, 121 (1950).
90. G. Herdan, *J. Polimer Sci.* **10**, 1 (1953).
91. M. Wales, J. W. Williams, J. O. Thompson, R. H. Ewart, *J. Phys. and Colloid Chem.* **52**, 983 (1948).
92. H. Mosimann, *Helv. Chim. Acta.* **26**, 61 (1943).
93. G. V. Schulz, *Zeits. physik. Chem.* **B43**, 25 (1939).
94. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **12**, 425 (1944).
95. J. W. Williams, K. van Holde, *J. Polymer Sci.* **11**, 243 (1953).
96. J. O. Thompson, *J. Phys. and Colloid. Chem.* **54**, 338 (1950).
97. M. Wales, D. Svanson, *J. Phys. and Colloid. Chem.* **55**, 203 (1951).
98. P. O. Kinell, B. G. Ranby, *Adv. Colloid. Sci.* **3**, 161 (1950).
99. См., например, С. Н. Бернштейн, *Теория вероятностей*, Гостехиздат, 1946.
100. A. Tobolsky, *J. Chem. Phys.* **12**, 402 (1944).
101. A. F. Eriksson, *Acta Chem. Scand.* **7**, 623 (1953).
102. R. A. Alberty и др., *J. Phys. and Colloid. Chem.* **55**, 111 (1951).
103. R. L. Baldwin, J. W. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4325 (1950).
104. R. L. Baldwin, J. W. Williams и др., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1542 (1952).
105. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финногенов, *ДАН* **87**, 961 (1952).
106. P. O. Kinell, *J. de Chimie Phys.* **44**, 53 (1947).
107. N. Gralen, G. Lagermalm, *J. Phys. Chem.* **56**, 514 (1952).
108. P. O. Kinell, *Acta Chem. Scand.* **1**, 832 (1947).
109. G. V. Schulz, G. Meyerhoff, *Die Makromol. Chemie* **7**, 294 (1952).
110. L. J. Gosting, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1548 (1952).
111. O. Lamm, *Zeits. physik. Chem.* **A143**, 177 (1929).
112. P. O. Kinell, *Acta Chem. Scand.* **1**, 335 (1947).
113. B. G. Ranby, *Acta Chem. Scand.* **3**, 649 (1949).
114. P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 372 (1943).
115. P. J. Flory, *Chem. Revs.* **39**, 137 (1946).

116. W. Kuhn, Ber. **63**, 1503 (1930).
 117. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, сер. хим., 609 (1947); В. В. Коршак, С. В. Рафиков, Г. Н. Челнокова, ДАН **57**, 357 (1945).
 118. G. Kegéles, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5532 (1952).
 119. E. Pickels, W. Harrington, H. Schachman, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. **38**, 943 (1952).
 120. W. Harrington, H. Schachman, J. Polymer Sci. **12**, 379 (1954).
 121. K. Pedersen, C. R. Lab. Carlsberg **22**, 427 (1938).
 122. A. McFarlane, Biochem. J. **29**, 407, 460 (1935).
 123. A. Ogston, J. Johnston, Trans. Faraday Soc. **42**, 789 (1946).
 124. W. Harrington, H. Schachman, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3553 (1953).
 125. R. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. **76**, 402 (1954).
 126. J. W. Williams, J. Polymer Sci. **12**, 351 (1954).
-