

УЧЕБНО-НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ПО ХИМИИ И ФИЗИКЕ ПОЛИМЕРОВ

ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ им. Н.А. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ИЗ
СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ДАННЫХ

МОСКВА - 2008

Расчет молекулярных характеристик из седиментационных данных.

Составитель: к.х.н. Г.И.Тимофеева

Идея седиментационного анализа была впервые высказана А. Н. Думанским в 1925 году для определения размеров коллоидных частиц, но только в 1940 г. Сведбергом была впервые создана аналитическая ультрацентрифуга со скоростью вращения ротора до 25 000 об/мин. В настоящее время ультрацентрифугами принято называть установки со скоростью вращения ротора до 65 000 об/мин, снабженные одной или несколькими оптическими системами для регистрации процесса седиментации. Роторы современных ультрацентрифуг изготовлены из прессованного алюминия с добавкой титана, имеют два или более отверстий для кюветы с раствором и противовеса. Вращение ротора осуществляется в термостатируемой камере в вакууме. Температурный интервал измерений 0-50 °С, вакуум порядка 0,03Па, диапазон регулирования числа оборотов ротора от 2000 до 65000 об/мин, точность регулировки ± 10 об/мин. Изображение границы фиксируется на экране монитора и в дальнейшем обрабатывается по разработанной нами программе

Задача 1. Определение константы седиментации. **(6 часов)**

Для определения константы седиментации S_0 используют метод скоростной седиментации, когда под действием центробежной силы молекулы начинают осаждаться на дно (или флотировать к мениску, если плотность растворителя больше плотности вещества). При этом образуется граница между чистым растворителем и раствором, движение которой фиксируется во времени t . В зависимости от применяемой оптики эта граница может быть

представлена в виде интегральной кривой $C=f(X)$ (интерференционная оптика) или дифференциальной кривой $dC/dX=f(X)$. (оптика Филпота Свенссона)

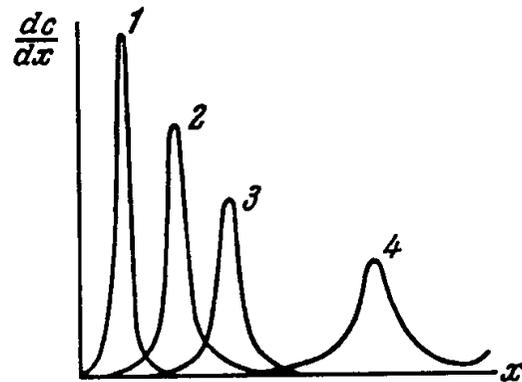


Рис.1 Седиментограммы ПЭГ в воде в различные моменты времени t , сек. $n=50000$ об/мин; $C=0.5$ г/дл

На рис.1 представлены типичные градиентные кривые концентрационной границы в различные моменты времени t . Для расчета коэффициента седиментации S_c фиксируют расстояние максимума пика от оси вращения X_{max} в см и наносят на график $\ln X_{max}$ в зависимости от времени снимка t (рис.2).

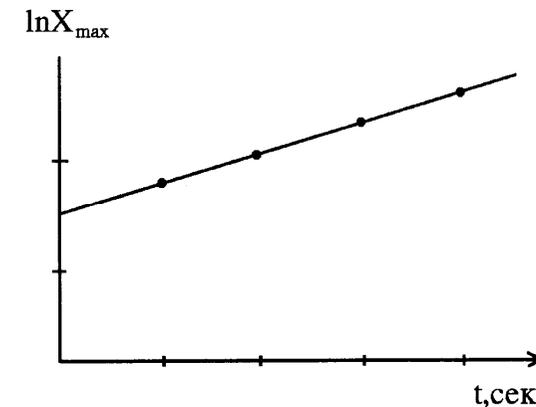


Рис.2 Зависимость $\ln X_{max}$ от времени вращения ротора. К расчету коэффициента седиментации S_c

Тангенс угла наклона прямой, деленный на угловую скорость вращения ротора ω , дает значение коэффициента седиментации S_c для одной концентрации:

$$S_c = \frac{\Delta \ln X_{max}}{\Delta t \omega^2} \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi n/60$ и n - скорость вращения ротора об/мин.

Так как для линейных молекул в диапазоне концентраций 0-1,0% седиментационный коэффициент возрастает с разбавлением, то ставят опыты для 4-5 концентраций в указанном диапазоне и экстраполяцией значений $1/S_c$ на нулевую концентрацию находят константу седиментации S_0 согласно уравнению:

$$S_c = \frac{S_0}{1 + k_s C} \quad (2)$$

где k_s - коэффициент неидеальности раствора, величина, постоянная для данной системы вещество-растворитель.

Методика работы

Готовят растворы полиэтиленгликоля (ПЭГ) в воде концентрации 1,0, 0,8 , 0,6 , 0,4 г/дл , заполняют один сектор ячейки растворителем, а другой -раствором. Ячейку с противовесом вывешивают с точностью до 40 мг и помещают их в ротор. В камере, где расположен ротор, создается вакуум с помощью масляного и диффузионного насоса до остаточного давления 10^{-3} мм Нг. Задается требуемая скорость вращения ротора в диапазоне 2000 - 50 000 об/мин. Скорость вращения регулируется с точностью ± 10 об/мин. За процессом движения частиц в центробежном поле наблюдают с помощью наклонного зеркала и на экране монитора. Изменение концентрации под действием центробежного поля регистрируют по изменению показателя преломления с помощью дифференциальной оптической системы (оптика Филпота-Свенссона).

Форма представления результатов.

Образец: ПЭГ ; Растворитель: вода;
 Концентрация полимера в растворе : 0,5% ;
 Скорость вращения ротора: 50 000 об/мин
 Остаточное давление в камере: 10^{-3} ммНг

Температура ротора 25°C ; 7t, сек	b, см	b/F, см	$X_{\max}=5.7+b/F, \text{см}$	$\ln X_{\max}$

Задача 2.
Определение коэффициента диффузии
(6 часов)

Для определения коэффициента диффузии с помощью аналитической ультрацентрифуги используют двухсекторную границеобразующую кювету, один сектор которой заполняется растворителем, а другой раствором. Секторы соединены двумя капиллярами. При скорости вращения ротора 4000 - 8000 об/мин происходит наложение растворителя на раствор и формирование границы. Эта граница между чистым растворителем и раствором в первые моменты времени представляет собой бесконечно тонкую линию, которая размывается во времени за счет диффузии (рис 3).

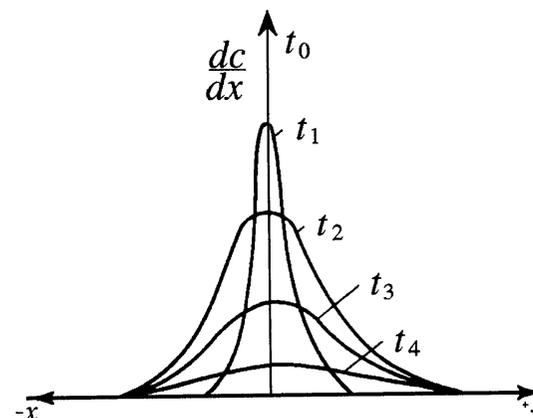


Рис.3 Градиентные кривые границы растворитель-раствор в различные моменты времени t

В основе расчета величины коэффициента диффузии D_c лежит статистический анализ скорости размывания границы. Для этого фотографируют 5-6 градиентных кривых через определенные промежутки времени t и рассчитывают коэффициент диффузии по формуле:

$$D_c = \frac{\Delta(Q/H)^2}{4\pi\Delta t F^2} \quad (3)$$

где D_c - коэффициент диффузии $\text{см}^2/\text{сек}$; Q -площадь под градиентной кривой, см^2 ; $H=dC/dX$ - максимальная ордината градиентной кривой, см ; t - время снимка от конца разгона ротора, сек ; .Зависимость $(Q/H)^2$ от времени t представляет собой прямую, проходящую через начало координат (рис.4).

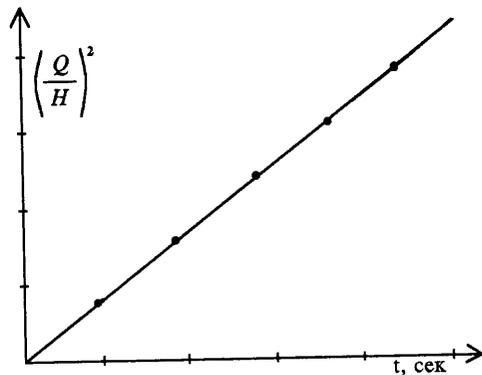


Рис.4 К расчету коэффициентов диффузии по методу максимальной ординаты

Из наклона этой прямой, деленного на 4π , находят величину коэффициента диффузии D_c для конечной концентрации C в диапазоне концентраций 0-1,0 г/дл. Для исключения влияния межмолекулярных взаимодействий на величину

коэффициента диффузии D_0 экстраполируют значения D_c на нулевую концентрацию по уравнению :

$$D_c = D_0(1+k_D C) \quad (4)$$

где $k_D=2A_2M - k_S$. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяют D_0 .

Методика работы та же, что и в задаче 1.

Если молекулы в растворе имеют сферическую форму, то по коэффициенту диффузии можно рассчитать гидродинамический радиус r , соответственно, объем частиц. Из уравнения Стокса следует, что $R_g = kT/6\pi\eta_0 D_0$ и соответственно $V_g = 3\pi R^3/4$. Для других форм молекул в растворе следует пользоваться другими соотношениями.

Форма представления результатов.

Образец : ПЭГ; Растворитель - вода; 8
 Концентрация полимера в растворе: 0,5 г/дл;
 Скорость вращения ротора 6 000 об/мин;
 Остаточное давление в камере 10^{-2} мм Hg;
 Температура ротора 20°C
 Увеличение $F = 10$.

t, см	Q, см ²	H _{max} , см	(Q/H) ²

Определение молекулярной массы по S_0 и D_0 .

Сведберг предложил формулу, связывающую константу седиментации S_0 , коэффициент диффузии D_0 и молекулярную массу:

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{(1 - \bar{v}\rho_0)}, \quad (5)$$

где $R = 8,34 \cdot 10^7$ эрг/моль.град - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура, $^{\circ}\text{K}$;

\bar{v} - парциальный удельный объем $\text{см}^3/\text{г}$;

ρ_0 - плотность растворителя, $\text{г}/\text{см}^3$.

Задача № 3. Методика определения удельного парциального объема и плотности растворителя.
(2 часа)

Удельный парциальный объем \bar{v} и плотность растворителя ρ_0 определяются пикнометрически и рассчитывается по формулам:

$$\bar{v} = v_0 \left[\frac{1}{m_0} - \frac{100}{p} \left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m} \right) \right] \quad (6),$$

$$\rho_0 = m_0 / v_0 \quad (6a)$$

где v_0 - водное число или объем пикнометра;

m_0 - вес растворителя в пикнометре;

m - вес раствора в пикнометре;

$p = 100gv_0 / m_0$; (g - концентрация раствора в $\text{г}/\text{мл}$).

Взвешивают пустой пикнометр, затем заполняют его 1% раствором, тщательно термостатируют и несколько раз взвешивают, выдерживая пикнометр в термостате между взвешиваниями 10-15 мин. Точно так же взвешивают пикнометр с растворителем. Берут среднее из нескольких взвешиваний значение веса m и m_0 . Предварительно пикнометр калибруют по ртути для нахождения истинного объема пикнометра. Для ПЭГ в воде $v_0 = 0,825 \text{ см}^3/\text{г}$; $\rho_0 = 0,9982 \text{ г}/\text{см}^3$ при 20°C .

Расчет молекулярных масс по данным седиментации, диффузии и вязкости.

Если известна характеристическая вязкость $[\eta]$ полимера в том же растворителе, в котором измерены S_0 и D_0 , можно рассчитать молекулярную массу по комбинации этих характеристик

$$M_{s\eta}^{2/3} = \frac{S_0 \eta_0 N_A}{\Phi^{1/3} P^{-1}} [\eta]^{1/3} \quad (7),$$

где $\Phi = 2,84 \cdot 10^{21}$ и $P = 5,11$ - гидродинамические параметры Флори для вращательного и поступательного трения соответственно.

Аналогично рассчитывается молекулярная масса по коэффициенту диффузии и вязкости:

$$M_{D\eta}^{-1/3} = \frac{D_0 \eta_0}{RT} \frac{N_A}{\Phi^{1/3} P^{-1}} [\eta]^{1/3} \quad (8)$$

Размерность $[\eta]$ принимается в $\text{дл}/\text{г}$.

Задача № 4. Расчет молекулярной массы методом седиментационного равновесия.
(6 часов)

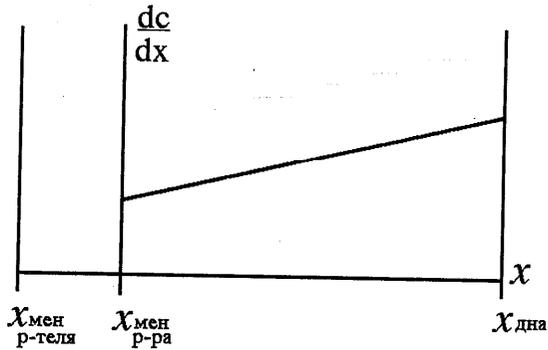
В растворах веществ с малой молекулярной массой или с высокой ММ, но в слабом центробежном поле через какое-то, иногда очень длительное время наступает так называемое седиментационное равновесие между центробежной силой и силой диффузии. При этом устанавливается равновесное распределение концентраций, которое определяется законом Больцмана (рис.5):

$$\frac{dc}{dx} = \frac{MC}{RT} (1 - \bar{v}\rho_0) \omega^2 X \quad (9)$$

или в интегральной форме

$$\frac{C_2}{C_1} = e^{\frac{M(1-\bar{v}\rho_0)(x_2^2-x_1^2)}{2RT}} \quad (10)$$

где C_1 и C_2 - концентрации вещества в точках X_1 и X_2 .



После преобразования формула для расчета молекулярной массы имеет вид:

$$\bar{M}_z = \frac{2RT}{(1-\bar{v}\rho_0)\omega^2} \frac{\ln \frac{z_2 x_1}{z_1 x_2}}{(x_2^2 - x_1^2)} \quad (11)$$

Это так называемая 2-я формула Сведберга, по которой для многокомпонентных систем получается Z-средняя молекулярная масса.

Для сокращения времени установления равновесия обычно уменьшают столбик раствора с обычных 12 мм до 2-3 мм, хотя это несколько снижает точность измерения. Опыты ставят для 4-5-ти концентраций в диапазоне 0-1,0 г/дл и экстраполяцией значений $1/\bar{M}_z$ на бесконечное разбавление находят истинное значение Z-средней молекулярной массы.

Методика работы та же, что и в задаче 1

На градиентной кривой выбирают две любые точки X_1 и X_2 и соответствующие им $Z_1=(dC/dX)_1$ и $Z_2=(dC/dX)_2$ и рассчитывают Z-среднюю молекулярную массу.

Из данных седиментационного равновесия можно рассчитать также средневесовую молекулярную массу M_w по формуле:

$$M_w = \frac{\Delta C}{C_o} \cdot \frac{2RT}{(1-\bar{v}\rho_0)(X_2^2 - X_1^2)\omega^2} \quad (11a),$$

где ΔC - площадь под градиентной кривой в опыте для седиментационного равновесия, а C_o - площадь под пиком в опыте по определению диффузии (см. задачу 2)

Задача № 5. Расчет молекулярной массы по методу неустановившегося равновесия.

(6 час.)

Если хотят сократить время, затрачиваемое на определение молекулярной массы, пользуются методом приближения к седиментационному равновесию. Основной принцип седиментационного равновесия - это отсутствие потока вещества в любом сечении кюветы. В ячейке имеется два сечения, через которых нет переноса вещества, то есть поток вещества равен нулю - это дно ячейки и граница воздух-раствор или мениск (рис.б).

Обработка результатов

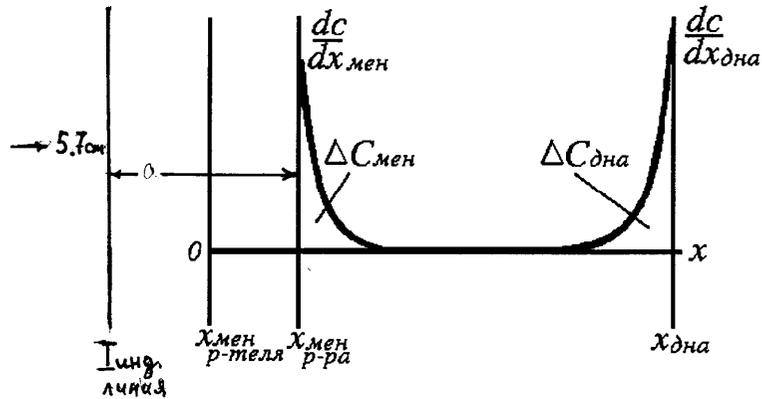


Рис.6 Седиментограмма при неустановившемся равновесии (метод Арчиальта)

К этим сечениям также применим закон Больцмана (уравнение (9)). Из (9) следует:

$$\bar{M}_w = \left(\frac{dc/dx}{CX} \right)_{мен} \frac{RT}{(1-\bar{v}\rho_0)\omega^2} \quad (12),$$

где $C_{мен} = C_0 - \Delta C_{мен}$, и $X_{мен} = 5/7 \text{ см} + a/F$. Исходная концентрация C_0 - это площадь под градиентной кривой из опыта в границеобразующей ячейке, которая используется для определения коэффициента диффузии.

Опыты проводят для 4-5-ти концентраций в диапазоне 0-1,0 г/дл.

Форма представления результатов

t, см	$Z = dC/dX$, см	ΔC , см ²	C , см ²	Z/CX ,

По данным этой таблицы строят график зависимости $Z/CX = f(t)$, по отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяют значение Z/CX для данной концентрации. Аналогичные таблицы и графики необходимы для других концентраций. По найденным значениям Z/CX рассчитывают кажущиеся молекулярные массы $M_w^{каж}$ для 4-5 концентраций. Экстраполяцией $1/M_w^{каж}$ на нулевую концентрацию по уравнению

$$1/\bar{M}_w^{ист} = 1/M_w^{каж} + 2A_2C + \dots$$

определяют истинное значение средневесовой молекулярной массы M_w , а из тангенса угла наклона этой зависимости определяют второй вириальный коэффициент A_2 , характеризующий термодинамическое качество растворителя.