

[9]. Соболев С.Е. Определение ММР технических целлюлоз методом гель-проникающей хроматографии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Л., 1977. - 18 с. [10]. Соколов О.М., Кочергина Г.Г., Майер Л.В. Хроматография технических лигнинов на различных гелях // Лесн. журн. - 1994. - № 1. - С. 80 - 85. - (Изв. высш. учеб. заведений). [11]. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: Учебное пособие. - Л.: ЛТА, 1978. - 74 с. [12]. Стыский Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. - М.: Химия, 1986. - 288 с. [13]. Tennikova T.V., Horac D., Svec F. Hydrolysal macroporous glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymer with narrow pore size distribution // J. of Chromatography. - 1989. - N 475. - P. 187 - 194.

УДК 66.0675

Л. В. МАЙЕР, Д. Г. ЧУХЧИН, О. М. СОКОЛОВ

РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

Разработана модель седиментационно-диффузионного процесса, которая адекватно описывает центрифугирование полимеров.

The model of sedimentometric-diffusive process has been elaborated, that adequately describes the centrifugation of polymers.

Аналитическое центрифугирование растворов полимеров позволяет определять молекулярную массу (ММ) исследуемых препаратов с большой достоверностью.

Методы седиментации основаны на явлении перераспределения концентрации полимера в результате направленного движения макромолекул в кювете, помещенной в центробежное поле.

Величина определяемой ММ для некоторых полимеров зависит от частоты вращения ротора, концентрации полимера в растворе, качества используемого растворителя, наличия полиэлектролитных эффектов, конформационных превращений макромолекул и др. Создание модели седиментационно-диффузионного процесса позволит углубить представления о происходящих при этом явлениях, оценить влияние на них различных факторов качественно и количественно и обеспечит более обоснованную интерпретацию результатов.

При моделировании седиментационно-диффузионного процесса принимаем, что кювета ультрацентрифуги состоит из нескольких тысяч участков, отличающихся друг от друга расстоянием до центра вращения ротора X . На каждом участке рассчитывается концентрация седиментирующего вещества во времени в зависимости от коэффициента седиментации и коэффициента диффузии. Под действием седиментации или диффузии молекулы полимера могут перемещаться из одного участка кюветы в другой. Причем под действием седиментации вещество перемещается в направлении действующей силы:

$$C_{t+1}(X) = C_t(X - f(S)),$$

где C_{t+1} , C_t – концентрации вещества на участке кюветы X в момент времени t ;

S – коэффициент седиментации полимеров.

Вклад процесса диффузии учитывается следующим образом:

$$C_{t+1}(X) = \sum_{X=X_M}^{X_d} C_t(X) C_0(X, X_{\max}).$$

Здесь

X_d – положение дна кюветы;

X_M – положение мениска (граница раствора полимера и воздуха);

X_{\max} – положение максимума распределения;

$C_0(X, X_{\max})$ – функция гауссового распределения при условии

$$\int_{X=a}^b C_0(X) dx = 1,$$

где a и b – границы, при которых $C_0(a)$ и $C_0(b)$ достаточно малы.

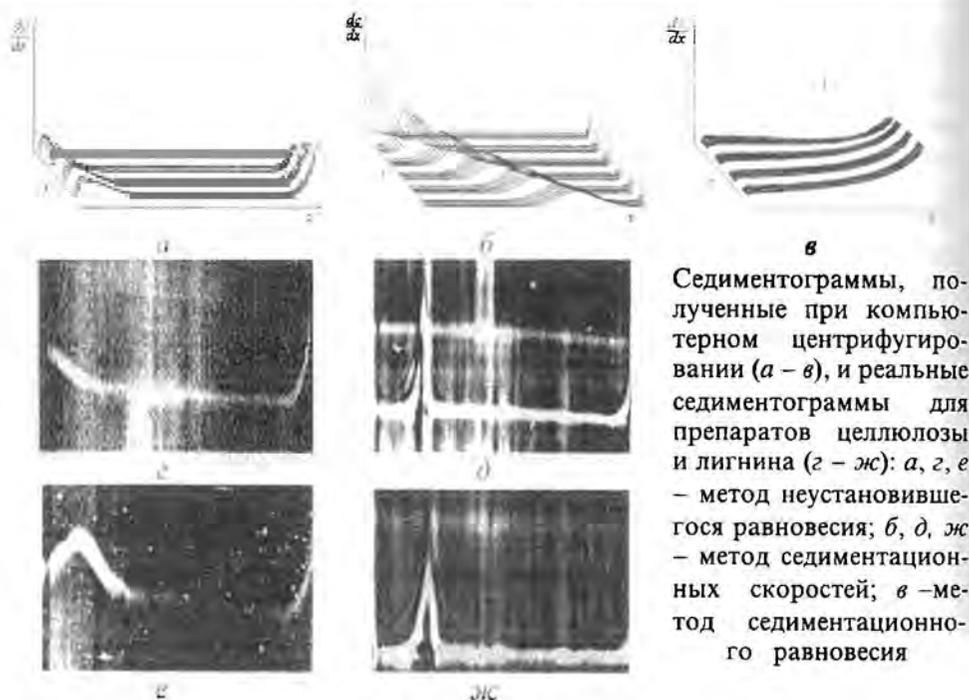
Полуширина гауссианы зависит от коэффициента диффузии данного типа молекул.

Результующая зависимость $C = f(X)$ соответствует определенному моменту времени t .

При различном соотношении коэффициентов седиментации и диффузии (S/D) модель описывает процессы, адекватные реальным, что доказывает соответствие седиментограмм, полученных при компьютерном центрифугировании экспериментальным седиментограммам (см. рисунок).

С помощью компьютерного моделирования выявлены некоторые особенности центрифугирования полимеров.

1. Диффузионный процесс на мениске может являться причиной несимметричности пика в методе седиментационных скоростей, причем, чем меньше S/D , тем сильнее проявляется этот эффект.



2. Для наиболее корректного определения ММ методом неустановившегося равновесия рекомендовано определять S/D в промежуток времени между отрывом максимума $dn/dx = f(X)$ от мениска и отрывом пика от мениска (при условии сохранения плато).

Как показал эксперимент, модель седиментационно-диффузионного анализа хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволит в дальнейшем использовать ее для выявления различных закономерностей метода центрифугирования.