

**О ЧИСЛОВОМ ВЫРАЖЕНИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСАМ ПОЛИМЕРОВ**

Б. Э. Геллер, И. М. Мескин

Известно, что физико-механические свойства полимерных материалов зависят не только от величины среднего молекулярного веса, но и от распределения по молекулярным весам.

При одной и той же величине среднего молекулярного веса комплекс эксплуатационных свойств полимера тем выше, чем уже распределение по молекулярным весам, т. е. чем больше доля полимерных цепей, приближающихся по длине к среднему значению [1].

Теоретические функции распределения по молекулярным весам можно вывести исходя из кинетики реакции полимеризации [2] или поликонденсации. Графическое изображение является удобным методом сравнения этих функций с экспериментальными данными, полученными при фракционировании полимеров. Определяя веса фракций и их средние молекулярные веса, строят интегральную кривую распределения по молекулярным весам, т. е. кривую зависимости суммарного веса всех фракций от молекулярного веса (рис. 1).

Очевидно, что диаграмму распределения по молекулярным весам в виде непрерывной кривой $a = f(M)$ можно построить лишь в тех случаях, когда охватывается очень широкий диапазон молекулярных весов. Обычно эта кривая имеет S-образную форму и по мере увеличения выхода фракций a приближается к 100 %.

Если в результате фракционирования было выделено n фракций, то ордината интегральной кривой распределения по весу равна:

$$a_1 + a_2 + \dots + a_n$$

Это обстоятельство позволяет допустить справедливость построения интегральной кривой по числу точек, равному числу фракций. Часто пользуются методом построения интегральной кривой непосредственно по экспериментальным точкам [3]. Однако интегральная кривая не дает наглядного представления о распределении полимерных молекул по длине.

Дифференциальная кривая распределения лишена этого недостатка. Наилучший способ ее построения — метод графического дифференцирования (рис. 1), так как даже в случае получения очень большого количества фракций данные фракционирования являются приближенными. Для превращения экспериментальной ступенчатой диаграммы дифференциального распределения (рис. 2) в непрерывную кривую $R = da/dM = -\phi(M)$ необходимо сделать ряд допущений. При графическом дифференцировании получается непрерывная дифференциальная кривая «идеального фракционирования». Следует учитывать, что экспериментальные ошибки, характеризующиеся разбросом точек на интегральной кривой, становятся более заметными в процессе дифференцирования. Однако практически существенны только основные характеристики дифференциальной кривой — ширина кривой (база) и положение пика (или пиков). Рассмотрим два крайних случая. В том случае, когда полимер состоит из макромолекул

равной длины, дифференциальная кривая распределения вырождается в прямую, параллельную оси R . В этом случае препарат монодисперсен (рис. 3,а). Другому предельному случаю, когда площадь, отсекаемая кривой $R = \phi(M)$, имеет форму прямоугольника (рис. 3,б), соответствует максимальная степень полидисперсности системы. В самом деле, отсутствие разрывов на прямой $R = \phi(M)$ означает, что в системе имеются все фракции с молекулярным весом до M_a включительно, а из уравнения прямой, параллельной оси $M(R = \text{const})$, следует, что доля (%) всех фракций в случае максимальной степени полидисперсности одинакова.

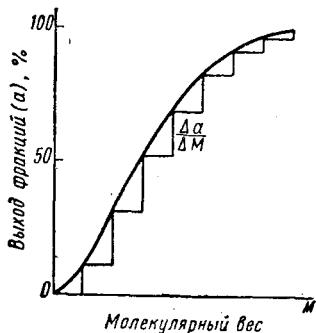


Рис. 1. Интегральная кривая распределения по молекулярным весам

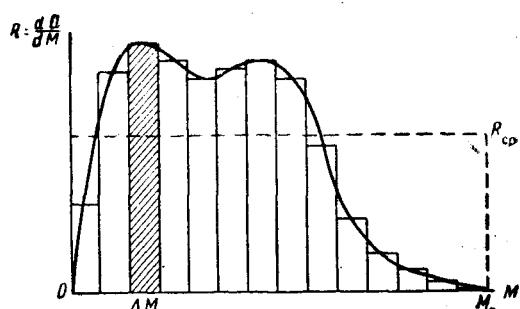


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения по молекулярным весам

В том случае, когда дифференциальная кривая распределения характеризуется наличием экстремумов, система приближается к первому крайнему случаю, т. е. к максимальной однородности. Наоборот, выпрямление кривой, наличие участков, приближающихся к параллельным относительно оси M , означает увеличение степени полидисперсности. Но во всех случаях площадь, ограниченная кривой $R = \phi(M)$ и осью M , всегда равна $Q = 100 \cdot M_{\text{ср}}$, где $M_{\text{ср}}$ — средний молекулярный вес полимера. Доля фракций при этом должна быть выражена в процентах.

Шерер и Руз [4] предложили ввести в качестве количественной оценки молекулярной неоднородности системы фактор формы дифференциальной кривой $R = \phi(M)$ сочетающий молекулярную полидисперсность H с максимальным значением молекулярного веса M_a , по уравнению $F = M_a / \log H$.

Молекулярная полидисперсность образца полимера определяется геометрической формой кривой

$$H = \frac{S}{L}.$$

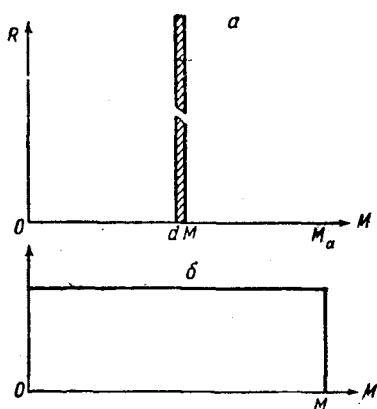


Рис. 3. Предельные случаи распределения в дисперсных системах: а — монодисперсная; б — полидисперсная

дифференциального распределения, L — высота максимума. Определение величины L осуществляется следующим образом: перпендикуляр, проведенный в максимуме, делят на части 0,9; 0,8; 0,6; 0,4 и 0,2 и измеряют ширину кривой по этим точкам. Затем найденные значения ширины кривой суммируют и делят на число измерений. Предложенный метод пригоден лишь для кривых, имеющих один максимум. Однако полимерные вещества ха-

рактеризуются существованием на кривой распределения двух и более максимумов, возникающих в результате разнообразных вторичных процессов.

Ниже излагается предлагаемый количественный метод оценки формы дифференциальной кривой распределения, с любым количеством максимумов. Степень однородности системы характеризуется не величиной площади, заключенной между дифференциальной кривой распределения и осью M , а формой кривой $R = \phi(M)$, т. е. распределением этой площади в координатах (M, R) .

Растягивание кривой $R = \phi(M)$ вдоль оси R соответствует повышению однородности системы, а вдоль оси M — уменьшению ее.

Учитывая неравнозначность направлений R и M , можно из уравнения, описывающего кривую $R = \phi(M)$, получить количественную характеристику степени однородности системы.

Неравнозначность направлений можно учесть возведением ординаты фигуры, ограниченной кривой $R = \phi(M)$ и осью M , во вторую степень¹.

Для оценки степени полидисперсности введем условную единицу измерения ее — «максимально возможную степень полидисперсности системы» (при данной базе).

Оценку максимально возможной степени полидисперсности системы при данной базе M_a можно провести следующим образом. Построим прямоугольник с базой M_a и площадью, равновеликой площади под кривой $R = \phi(M)$ (рис. 2). Очевидно, что площадь его описывается выражением

$$\int_0^{M_a} \phi(M) dM \text{ и тогда } R_{cp} = \phi(M)_{cp} = \frac{\int_0^{M_a} \phi(M) dM}{M_a}.$$

Согласно сказанному выше, степень полидисперсности системы, ограниченной прямоугольником (т. е. максимально возможная степень полидисперсности), будет характеризоваться следующим выражением:

$$R_{cp}^2 \cdot M_a = \left[\frac{\int_0^{M_a} \phi(M) dM}{M_a} \right]^2 \cdot M_a = \frac{\left[\int_0^{M_a} \phi(M) dM \right]^2}{M_a}.$$

По принятому определению искомая степень полидисперсности описывается выражением:

$$\int_0^{M_a} [\phi(M)]^2 \cdot dM.$$

Тогда отношение определяемой степени полидисперсности к максимально возможной будет характеризовать степень однородности системы, т. е.

$$\Pi' = \frac{\int_0^{M_a} [\phi(M)]^2 dM}{\left[\int_0^{M_a} \phi(M) dM \right]^2}. \quad (1)$$

Аналитическое выражение функции $R = \phi(M)$ во многих случаях весьма сложно. Для практических целей целесообразно процесс интегрирования заменить суммированием при условии, что ΔM (рис. 2) будет

¹ Неравнозначность направлений можно учесть возведением ординат фигуры в любую четную степень. Применение нечетных степеней приводит к появлению отрицательных значений. Выбор второй степени обусловлен лишь удобством расчета.

достаточно мало. Тогда

$$\frac{M_a \int_0^{M_a} [\psi(M)]^2 dM}{\left[\int_0^{M_a} \psi(M) dM \right]^2} \approx \frac{M_a \sum_0^{M_a} R^2 \Delta M}{\left[\sum_0^{M_a} R \Delta M \right]^2};$$

и далее

$$\frac{M_a \cdot \sum_0^{M_a} R^2 \Delta M}{\left[\sum_0^{M_a} R \Delta M \right]^2} = \frac{M_a \cdot \Delta M \sum_0^{M_a} R^2}{(\Delta M)^2 \left(\sum_0^{M_a} R \right)^2} = \frac{M_a}{\Delta M} \cdot \frac{\sum_0^{M_a=n} R^2}{\left(\sum_0^{M_a=n} R \right)^2};$$

но $M_a / \Delta M$ равно числу ступеней графического дифференцирования. Поэтому

$$\Pi = n \cdot \frac{\sum_0^n R^2}{\left(\sum_0^n R \right)^2}. \quad (2)$$

Величина Π в случае максимально возможной полидисперсности равна единице и имеет нулевую размерность.

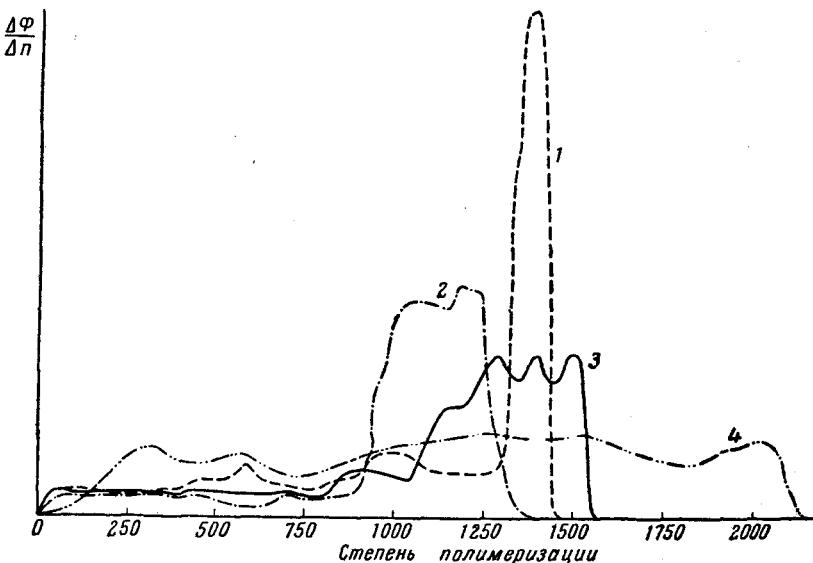


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения различных образцов хлорированного поливинилхлорида

Степени однородности: 1 — 357,2; 2 — 245,7; 3 — 174,2; 4 — 108,9

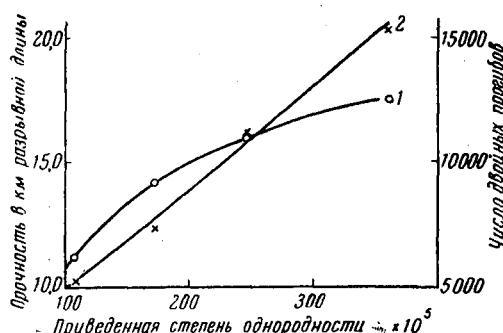
Необходимо учитывать, что M_{cp} различных полимеров изменяется в весьма широких пределах. Следовательно, и база кривых $R = \phi(M)$ не постоянна. Для практических целей удобнее пользоваться не значениями Π , а величиной, которую можно определить, как «приведенную степень однородности»

$$S = \frac{\Pi}{M_{cp}}. \quad (3)$$

Приведем пример практического использования предложенного метода.

Ранее было показано [1], что физико-механические свойства химических волокон при одном и том же среднем молекулярном весе зависят от характера кривых распределения. На рис. 4 приведены дифференциальные кривые распределения четырех образцов хлорированного поливинилхлора

Рис. 5. Влияние приведенной степени однородности на физико-механические свойства хлорированного волокна
1 — прочность в км разрывной длины;
2 — число двойных изгибов



рида с близкими средними молекулярными весами: от 72 000 до 76 000. Физико-механические свойства волокон, сформованных из них при идентичных условиях, весьма различны. В таблице даны результаты определения физико-механических показателей волокна, полученного из этих образцов полимеров.

Влияние приведенной степени однородности полимера на физико-механические свойства хлорированного волокна

№ образца	$S \cdot 10^5$	Прочность, км разрывной длины	Число двойных изгибов
1	245,7	16,0	11260
2	357,2	17,6	15420
3	174,2	14,2	7490
4	108,9	11,3	5010

Проведя расчет согласно уравнению (3), мы количественно определили степень однородности полимера и затем, сопоставив полученные значения с данными по прочности и устойчивости к двойным изгибам, получили зависимость, приведенную на рис. 5.

Выводы

1. Разработан способ числового выражения степени однородности полимеров по молекулярным весам.
2. Приведен пример зависимости физико-механических показателей полимера от степени его однородности.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
1 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Э. Геллер, Химия и технология хлорированного волокна, Гизлэгпром, 1958.
2. В. Н. Зимм, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
3. Б. Э. Геллер, Ж. прикл. химии, 24, 1058, 1951.
4. Ph. C. Scherger, B. R. Rouse, Rayon Synth. Text., 30, 42, 1949.

**NUMERICAL EXPRESSION OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION
OF POLYMERS*****B. E. Geller, I. M. Meskin*****S u m m a r y**

The generalized shape of the differential curve for the molecular weight distribution of polymers has been examined and it has been proposed to employ the «reduced degree of homogeneity» to characterize such distribution. By the reduced degree of homogeneity is meant the ratio between the measured and maximum possible degrees of polydispersity. This is calculated from the ratio between the sum of the square heights of the curve to the square sum of its heights multiplied by the number of steps of differentiation. The ratio between the degree of homogeneity to the mean molecular weight characterizes the «reduced degree of homogeneity». A relation has been shown to exist between this quantity and the physico-mechanical properties of the polymer.
