

УДК 678.01:541.24

ОБ ОЦЕНКЕ СТЕПЕНИ ОДНОРОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Ю. В. Бресткин, М. М. Чочиева

(По поводу статьи Б. Э. Геллера, И. М. Мескина [3])

В последние годы изучению молекулярно-весового распределения полимеров уделяется большое внимание. Распределение по молекулярным весам оказывает определенное влияние на физико-механические свойства полимера, поэтому оно является одним из важных факторов для контроля и улучшения эксплуатационных свойств промышленных изделий. Часто по дифференциальным кривым распределения исследуемые препараты полимеров сравнивают по степени однородности [1].

Считается, что степень однородности полимера тем выше, чем большая весовая доля молекул сосредоточена около средневесового молекулярного веса и чем меньшая весовая доля приходится на молекулярные веса, значительно отличающиеся от среднего. Отметим, что на степень однородности, кроме того, влияет и сама величина среднего молекулярного веса. Чем больше средний молекулярный вес, тем выше при одной степени весового сосредоточения степень однородности полимера. Так очевидно, что смесь равных весовых количеств молекул с коэффициентами полимеризации 1000 и 1001 более однородна, чем смесь тех же весовых количеств молекул с коэффициентами полимеризации 1 и 2.

Распределение полимеров по молекулярным весам во многих случаях весьма сложно. Исследуемые препараты могут характеризоваться кривыми распределения, различающимися по ширине, по числу максимумов и т. д. Это делает визуальные сравнения полимеров по степени однородности затруднительными *.

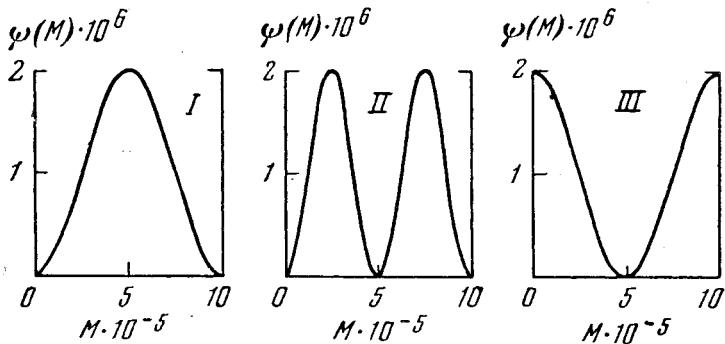
Недавно Геллером и Мескиным был предложен количественный метод оценки степени однородности, который, по мнению авторов, пригоден для кривых любой формы [3]. Цель данной работы — показать ошибочность этого метода.

Молекулярную полидисперсность Геллер и Мескин отождествляют с неравнозначностью направлений дифференциальной кривой распределения и определяют как:

$$\int_0^{M_{\max}} [\psi(M)]^2 \cdot dM, \quad (1)$$

где $\psi(M)$ — дифференциальная функция распределения по молекулярным весам (весовая).

* Широко распространен введенный Шульцем метод оценки степени однородности полимеров по соотношению среднечислового и средневесового молекулярных весов. Позднее Френкель показал, что критерием полидисперсности полимеров может служить любая пара среднегидродинамических молекулярных весов [2].



Дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам образцов I, II и III

За максимально полидисперсное распределение в интервале от 0 до M_{\max} принимается тот случай, когда площадь, ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, становится прямоугольником, т. е.

$$\Psi_{\text{полидисп.}}(M) = \frac{1}{M_{\max}} \int_0^{M_{\max}} \psi(M) \cdot dM.$$

Степень однородности полимера определяется отношением полидисперсности данного распределения к максимально возможной:

$$\Pi' = \int_0^{M_{\max}} [\psi(M)]^2 \cdot dM / (1/M_{\max}) \left[\int_0^{M_{\max}} \psi(M) \cdot dM \right]^2. \quad (2)$$

Чтобы сравнивать образцы, имеющие различный средневесовой молекулярный вес (M_w), Геллер и Мескин вводят еще одно понятие: «приведенная степень однородности»:

$$\Pi = \Pi' / M_w. \quad (3)$$

Ошибочность метода Геллера и Мескина обусловлена использованием выражения (1) для оценки полидисперсности. Отметим, что дифференциальная функция распределения есть весовая доля молекул полимера с молекулярным весом между M_i и $M_i + 1$ в одном грамме образца. Тогда выражение (1) дает сумму квадратов этих весовых долей в интервале молекулярных весов от 0 до M_{\max} . Очевидно, что значение указанной суммы не зависит от того, каким молекулярным весам соответствуют суммируемые величины. Таким образом, величина, определяемая выражением (1), не зависит от весового распределения молекул полимера относительно среднего молекулярного веса. Это обстоятельство делает метод Геллера и Мескина непригодным для оценки однородности полимеров.

Покажем последнее на примере трех гипотетических распределений:

$$\left. \begin{aligned} \psi_I(M) &= 10^{-6} [1 - \cos(2\pi \cdot 10^{-6} \cdot M)] \\ \psi_{II}(M) &= 10^{-6} [1 - \cos(4\pi \cdot 10^{-6} \cdot M)] \\ \psi_{III}(M) &= 10^{-6} [1 + \cos(2\pi \cdot 10^{-6} \cdot M)] \end{aligned} \right\} 0 \leq M \leq 10^6$$

Соответствующие дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам приведены на рисунке. Вычисляя средневесовые молеку-

лярные веса приведенных распределений по известной формуле:

$$M_w = \frac{\int_0^{M_{\max}} \psi(M) \cdot M \cdot dM}{\int_0^{M_{\max}} \psi(M) \cdot dM}$$

и используя формулы (2) и (3), нетрудно убедиться, что однородности всех трех образцов, определенные по методу Геллера и Мескина, равны:

$$M_{wI} = M_{wII} = M_{wIII}, \quad \Pi'_I = \Pi'_{II} = \Pi'_{III}, \quad \Pi_I = \Pi_{II} = \Pi_{III}.$$

Совершенно очевидно, однако, что образец I однороднее образца II, тогда как образец II однороднее образца III.

Выводы

Показано, что оценка степени однородности полимеров по Геллеру и Мескину производится вне зависимости от весового распределения молекул полимера относительно средневесового молекулярного веса, что приводит к несостоятельности метода.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Захаров, В. И. Иванов, Г. А. Крылов, Н. Г. Вьюнова, Докл. АН СССР, 122, 814, 1958.
2. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.
3. Б. Э. Геллер, И. М. Мескин, Высокомолек. соед., 2, 29, 1960.

ON THE ESTIMATION OF THE DEGREE OF HOMOGENEITY OF POLYMERS

Yu. V. Brestkin, M. M. Chochieva

Summary

It has been shown that estimation of the homogeneity of polymers according to the method of Geller and Meskin is carried out without account of the distribution of molecules relative to the weight average molecular weight which makes the method invalid.