

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 10

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24)

ОБ АНАЛИЗЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

[М. П. Платонов, С. Я. Френкель]

Рассмотрен способ представления информации о ММР полимеров на основании данных фракционирования, скоростной седиментации и ГПХ. Способ основан на графическом разбиении нормированных интегральных кривых распределения по молекулярной массе на три (или больше, нечетное число) равные «фракции». Для середины каждой фракции находят соответствующее значение M и записывают в порядке возрастания: $M_1 - M_2 - M_3$. На примере международного стандарта линейного ПЭ и нескольких семейств распределений информация о ММР анализируется в терминах характерной молекулярной массы M_2 , полидисперсности ($M_3 - M_1$) и асимметрии распределения $(M_3 - M_2)/(M_2 - M_1)$.

Полидисперсность представляет собой существенную молекулярную характеристику полимеров, во многом определяющую механические и реологические свойства [1]. Часто полидисперсность характеризуют отношением последовательных q -средних масс, например \bar{M}_w/\bar{M}_n . Однако при исследовании свойств полимеров, зависящих как от средней молекулярной массы, так и от полидисперсности, желательно иметь информацию о геометрической ширине (ММР), тем более, что корреляция между геометрической и статистической шириной ММР вовсе не обязательна [1].

В последнее время наиболее широкое распространение приобрел анализ ММР полимеров скоростной седиментацией и ГПХ. Обычно из экспериментальной кривой ММР рассчитывают известным способом среднестатистические молекулярные массы \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z . При расчете допускается неточность, обусловленная погрешностью базовой (нулевой) линии и ненадежностью регистрации низкомолекулярных и высокомолекулярных «хвостов» распределения. Подобное пренебрежение недостоверностью «хвостовых» распределений по M автоматически исключает возможность строгого определения средних молекулярных масс и, следовательно, в значительной мере обесценивает сопоставление данных ММР с результатами определения средних M абсолютными методами.

Ниже рассматривается способ представления информации о ММР и его применение на примере международного стандарта ПЭ высокой плотности SRM 1475 и нескольких семейств ММР.

Способ представляет собой усовершенствование «кумулятивного» метода определения фракционного состава. Классический вариант кумулятивного метода заключается в серии (от 10 до 20) разделений образца на две фракции, состав и весовые доли которых каждый раз варьируются выбором условий осаждения или экстракции. Предлагаемая нами вариация предполагает разделение ММР по крайней мере на 3 участка, которые подвергаются довольно простому статистическому анализу. Важно лишь выбрать положения ординат в области минимальных искажений кривой ММР.

С целью численной записи этой кривой ордината разделяется на k одинаковых отрезков — «фракций», характеризуемых относительными весами $\Delta w_i = I/k$. По кривой ММР для середины каждого отрезка находят соответствующие значения M и записывают их в порядке возрастания: $M_1 - M_2 - \dots - M_k$. Удобно k выбирать нечетным: 3,5 и т. д., так как в этом случае всегда будет известно значение M , соответствующее $w=0,5$ — характерная молекулярная масса. Чем больше k (до разумных пределов), тем более точно записана кривая, но тем менее удобно использовать записанную информацию, например при сравнении ММР различных образцов или при установлении корреляции ММР с макроскопическими свойствами полимера.

В качестве примера записи информации о ММР рассмотрим рис. 1, на котором сопоставлены экспериментальные нормированные интегральные кривые ММР в логарифмическом масштабе стандарта ПЭ SRM 1475: кривая 1 получена ГПХ (жидкостный гель-хроматограф Waters) [2], кривая 2 — скоростной седиментацией по методу

фиксированной координаты, опубликованному в [3, 4]. Исследование проведено на ультрацентрифуге G-120 фирмы МОМ. Растворитель α -бромнафталин при 110° . Угловая скорость вращения ротора 40 000 об/мин. Переход от распределения по константам седиментации к MMP осуществляли на основании соотношения $s_0 = 2,8 \cdot 10^{-2} M^{0,455}$, согласно работе [4].

При $k=3$ значения ординат равны 0,17, 0,5 и 0,83. Соответствующая запись MMP, определяемая кривой 1 (рис. 1), имеет вид 11 000 – 30 000 – 80 000, а кривой 2 – 11 000 – 35 000 – 93 000; в логарифмической форме – 4,04 – 4,48 – 4,90 и 4,04 – 4,55 – 4,97 соответственно. При трехкоординатной форме записи MMP значения M_1 , M_2 и M_3 (или $\lg M_1$, $\lg M_2$ и $\lg M_3$) практически не зависят от «хвостов» распределения, но в то же время $M_1(\lg M_1)$ и $M_3(\lg M_3)$ численно характеризуют низкомолекулярную и высокомолекулярную области. В данном примере значения M_i , определенные

Рис. 1. Интегральные нормированные кривые распределения по M для ПЭ высокой плотности SRM₁₄₇₅ (см. текст)

Рис. 2. Семейства нормированных интегральных кривых пяти различных типов MMP

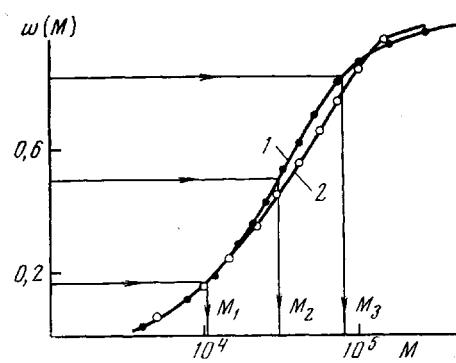


Рис. 1

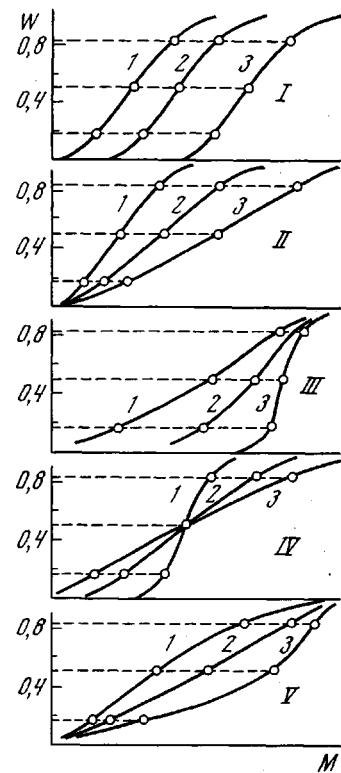


Рис. 2

различными экспериментальными методами, хорошо совпадают. Полидисперсность в этом случае может быть оценена параметром $\Delta M_{31} = M_3 - M_1$, который равен нулю для монодисперсного образца.

В терминах этого способа может быть охарактеризована также полидисперсность низкомолекулярной части параметром $\Delta M_{21} = M_2 - M_1$ и полидисперсность высокомолекулярной части параметром $\Delta M_{32} = M_3 - M_2$. Сопоставление ΔM_{21} и ΔM_{32} позволяет оценить асимметрию распределения: если $\Delta M_{32}/\Delta M_{21} = 1$, то кривая симметрична, если $\Delta M_{32}/\Delta M_{21} > 1$, то полидисперсность высокомолекулярной части больше, чем полидисперсность низкомолекулярной, и наоборот, если $\Delta M_{32}/\Delta M_{21} < 1$.

Таким образом, вся кривая MMP может быть представлена тремя параметрами: характеристическая молекулярная масса M_2 – значение молекулярной массы при $w=0,5$, ΔM_{31} – полидисперсность и $\Delta M_{32}/\Delta M_{21}$ – асимметрия, которые для рассматриваемого примера имеют следующие значения: $M_2 = 30 000$, $\Delta M_{31} = 69 000$, $\Delta M_{32}/\Delta M_{21} = 2,6$. Не трудно видеть, что они легко могут быть пересчитаны и в значения M_1 , M_2 , M_3 .

Рассматриваемый способ подобен оценке геометрической «полуширины» дифференциальной кривой распределения [1], однако он имеет неоспоримые преимущества, обусловленные нормировкой интегральной кривой распределения и стандартным значением ординат.

При сопоставлении макроскопических свойств образцов с их MMP нет необходимости использовать все определяемые параметры, целесообразно выделить наиболее значимые. С этой целью в первую очередь следует определить тип распределения сопоставляемых образцов.

Для иллюстрации удобства предлагаемого способа анализа ММР рассмотрим семейства кривых 5 типов, изображенных на рис. 2. Изменение значений параметров ММР для каждого семейства представлено в таблице.

Из таблицы и рис. 2 следует, что для кривых первого типа характерно изменение M_1 , M_2 и M_3 при постоянной полидисперсности и асимметрии. Для семейства второго типа наиболее значимым параметром является M_3 (а также M_2 и ΔM_{31}); для четвертого — полидисперсность ΔM_{31} (а также M_1 и M_3); для пятого типа — асимметрия или M_2 .

Общим признаком рассмотренных типов распределения по M является монотонное изменение M_1 , M_2 или M_3 . В этом случае при сопоставлении ММР со свойствами достаточно использовать только один наиболее значимый параметр.

**Изменение значений параметров ММР семейства кривых
рис. 2 при их рассмотрении в возрастающей
последовательности**

Тип семейства кривых ММР	M_1	ΔM_{31}	$\Delta M_{32}/\Delta M_{21}$
I	Возрастает	Постоянна	Постоянна
II	»	Возрастает	»
III	»	Убывает	»
IV	Постоянна	Возрастает	»
V	Возрастает	Постоянна	Убывает

Таким образом, при сопоставлении ММР со свойствами целесообразно сначала определить характерный тип кривых ММР, затем выбрать наиболее значимые параметры, и использовать их для установления корреляции.

Подобный подход использовали в [5] при установлении связи ММР ПЭ высокой плотности с механическими свойствами.

Принципиальная аналогия предлагаемого метода с варьируемым бинарным (кумулятивным) фракционированием очевидна, но не менее очевидны и преимущества предлагаемой процедуры по сравнению с классическим вариантом, где проблема «хвостов» остается неразрешенной.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
2. NBS Special Publication, 1972, 260–42.
3. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., A13, 2626, 1971.
4. М. П. Платонов, Н. М. Домарева, Н. В. Некрасов, Высокомолек. соед., B16, 630, 1974.
5. А. Н. Карасев, И. Н. Андреева, Н. М. Домарева, К. И. Косматых, М. Г. Карасева, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., A12, 1127, 1970.