

УДК 541(64+24)

**УНИВЕРСАЛЬНАЯ СИСТЕМА КООРДИНАТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ММР И ИХ ПАРАМЕТРОВ**

Платонов М.П., Григорьева Ф.П., Френкель С.Я.

Истинное ММР моделируется тремя равными по кумулятивной весовой доле группами макромолекул, распределение которых описывается дельта-функцией Дирака вблизи значений молекулярных масс M_1 , M_x и M_3 , определяемых нормированной на единицу интегральной кривой ММР при значениях кумулятивной весовой доли W , равных $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{2}$ и $\frac{5}{6}$. Величина M_x представляет характерную молекулярную массу; половина всей массы макромолекул имеет $M_i \leq M_x$, вторая половина — $M_i \geq M_x$. Рассмотрена корреляция M_1 , M_x и M_3 с параметрами аналитических распределений Гаусса, Шульца, Пуассона, Флори, Бизли, Весслау и Танга. Показано, что универсальная система координат $W - M_i/M_x$, где M_i — абсцисса истинной интегральной кривой ММР, соответствующая значению W_i , может быть использована для любых типов распределения и для любого интервала спектра молекулярных масс. На примере полиэтилена низкой плотности продемонстрирована возможность сопоставления экспериментальной кривой ММР в универсальной системе координат с теоретически рассчитанными и определенными параметрами ММР.

Известно, что все синтетические полимеры представляют собой ансамбль макромолекул, различающихся числом мономерных звеньев, составляющих полимерную цепочку. Полидисперсность является прямым следствием вероятностного характера процесса полимеризации [1].

Для характеристики распределения по молекулярным массам обычно пользуются моментами распределения, определяемыми набором интегралов типа

$$\bar{M}^q = \int_0^{\infty} M^q q_n(M) dM,$$

где $q_n(M)$ — численная функция распределения, введенная по аналогии с плотностью вероятности распределения в методах математической статистики, или средними ММ (\bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z), определяемыми отношением последовательных моментов $\bar{M}^q / \bar{M}^{q-1}$.

Расчет моментов требует знания истинного распределения во всей области спектра ММ, который не имеет четких границ как со стороны малых, так и со стороны больших значений.

Напротив, экспериментальное определение ММР проводится в ограниченной области величин ММ. В итоге пренебрежение распределениями «хвостов» ММР не позволяет точно оценить моменты, в частности средние \bar{M}_n и \bar{M}_z , которые в наибольшей степени оказываются чувствительными именно к «хвостам» ММР.

Предложенный способ [2] представления информации о ММР обусловлен заменой среднестатистических молекулярных масс \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z тремя параметрами M_1 , M_2 и M_3 , которые имеют существенное преимущество в достоверности экспериментального определения широко распространенными методами исследования (скоростной седиментацией, эксклюзионной

хроматографией, фракционированием), вследствие слабой чувствительности к «хвостам» распределения, определяемым с наибольшей неопределенностью при асимптотическом приближении кривых ММР к абсциссе.

По существу, введение трех параметров эквивалентно моделированию истинного ММР тремя равными по кумулятивной весовой доле группами макромолекул, распределение которых описывается дельта-функцией Дирака вблизи значений молекулярных масс M_1 , M_x и M_3 , определяемых нормированной интегральной кривой ММР при значениях кумулятивной весовой доли $\frac{1}{6}$, $\frac{3}{6}$ и $\frac{5}{6}$; значение $M_2=M_x$ представляет собой характерную молекулярную массу при $W=0,5$; половина всей массы макромолекул имеет $M \leq M_x$, вторая половина — $M \geq M_x$.

В результате введения триады параметров ММР естественно возникает вопрос о возможности определения аналитических функций ММР или их параметров по экспериментальным значениям M_1 , M_x и M_3 по аналогии с \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z .

Исходя из условий определения триады M_1 , M_x и M_3 получаем три уравнения

$$\int_0^{M_1} q_w(M) dM = \frac{\int_0^{M_1} M q_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M q_n(M) dM} = \frac{1}{6} \quad (1)$$

$$\int_0^{M_x} q_w(M) dM = \frac{\int_0^{M_x} M q_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M q_n(M) dM} = \frac{3}{6} \quad (2)$$

$$\int_0^{M_3} q_w(M) dM = \frac{\int_0^{M_3} M q_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M q_n(M) dM} = \frac{5}{6}, \quad (3)$$

где $q_n(M)$ и $q_w(M)$ — численная и весовая функции распределения в дифференциальной форме.

Рассмотрим обобщенное экспоненциальное распределение Шульца

$$q_n(M) = \frac{a^{k+1}}{\Gamma(k+1)} M^k e^{-aM}, \quad (4)$$

которое имеет отчетливый кинетический смысл [1] и при $k=-1$ представляет «распределение Бесселя»

$$q_w(M) = a e^{-aM} \quad (5)$$

Подстановка уравнения (5) в уравнения (1)–(3) приводит к соотношениям

$$M_1 = \frac{\ln \frac{6}{5}}{a}; \quad M_x = \frac{\ln 2}{a}; \quad M_3 = \frac{\ln 6}{a}, \quad (6)$$

которые позволяют определить статистический параметр распределения a по любому экспериментальному параметру триады ММР.

В этом случае справедливо отношение, связывающее параметры распределения между собой

$$\frac{\ln 1,2}{M_1} = \frac{\ln 2}{M_x} = \frac{\ln 6}{M_3} \quad (7)$$

При $k=0$ выражение (4) представляет собой распределение Флори

$$q_n(M) = ae^{-aM} \quad (8)$$

Подстановка уравнения (8) в уравнения (1) – (3) приводит к уравнениям

$$\left. \begin{aligned} aM_1 - \ln(1+aM_1) &= \ln \frac{6}{5} \\ aM_x - \ln(1+aM_x) &= \ln 2 \\ aM_3 - \ln(1+aM_3) &= \ln 6 \end{aligned} \right\}, \quad (9)$$

которые также позволяют однозначно связать статистический параметр распределения a с любым параметром триады.

Аналогичным образом для $k=1$ получаем

$$\left. \begin{aligned} aM_1 - \ln \left(1 + aM_1 + \frac{a^2 M_1^2}{2} \right) &= \ln \frac{6}{5} \\ aM_x - \ln \left(1 + aM_x + \frac{a^2 M_x^2}{2} \right) &= \ln 2 \\ aM_3 - \ln \left(1 + aM_3 + \frac{a^2 M_3^2}{2} \right) &= \ln 6 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Конкретные соотношения между экспериментальными и аналитическими параметрами ММР могут быть получены и для двухпараметрических функций распределения. Например, из распределения Танга [3]

$$W(M) = 1 - e^{-aM^b}$$

$$q_n(M) = abM^{b-1}e^{-aM^b} \quad (11)$$

непосредственно следует, что

$$M_1 = \left(\frac{1}{a} \ln \frac{6}{5} \right)^{1/b}; \quad M_x = \left(\frac{1}{a} \ln 2 \right)^{1/b}; \quad M_3 = \left(\frac{1}{a} \ln 6 \right)^{1/b} \quad (12)$$

Существует и второй вариант подбора аналитического выражения [4] для описания экспериментальных результатов определения ММР, связанный с использованием значения характерной молекулярной массы.

В случае выбора для расчета весовой дифференциальной функции распределения проводили интегрирование и нормировку на единицу, отмечали значение M_x , соответствующее $W=0,5$, и преобразовывали кривую $W(M)$ по абсциссе (вместо M_i использовали M_i/M_x) для всех значений W_i .

В случае выбора для расчета численной дифференциальной функции распределения $q_n(M)$ рассчитанная интегральная кривая представляла собой распределение числа макромолекул по ММ. Поэтому после «графического фракционирования» [1] для каждой «фракции», включающей ΔN макромолекул молекулярной массы \bar{M}_i (середина ординаты численной доли), определяли ее весовую долю

$$(\Delta N \bar{M}_i) / (\sum \Delta N_i \bar{M}_i),$$

после чего строили зависимость $W(M)$ и затем $W(M_i/M_x)$.

На рис. 1 сопоставлены нормированные интегральные кривые распределения по относительной ММ для распределения Гаусса

$$q_n(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \mu} e^{-\frac{(M-\nu)^2}{2\mu^2}} \quad (13)$$

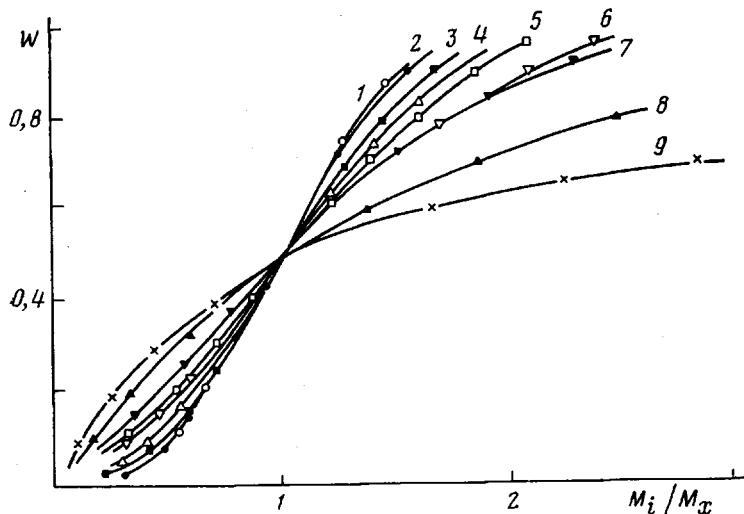


Рис. 1. Интегральные кривые распределения по приведенной молекулярной массе согласно аналитическим выражениям Гаусса (1), Шульца ($k=2$) (2), Шульца ($k=1$) (3), Пуассона (4), Флори (5), Бизли (6), Шульца ($k=-0,5$) (7), Весселяй (8) и Танга (9)

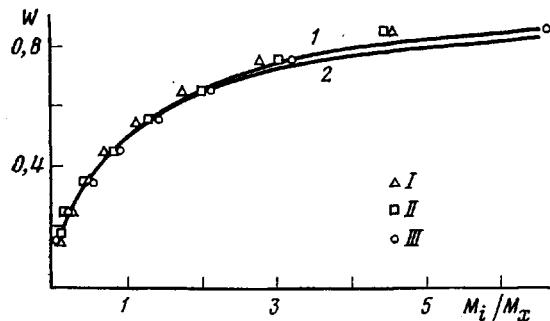


Рис. 2. Экспериментальная кривая ММР для образцов ПЭ-1 (I), ПЭ-2 (II), ПЭ-3 (III) (1) и расчетная кривая согласно распределению Танга (2)

при $\nu=10^4$, $\mu^2=0,5 \cdot 10^{-4}$, для распределения Шульца при $k=2, 1, 0, -0,5$ и -1 , для распределения Пуассона при $\nu=2$

$$q_n(M) = (\nu^M / M!) e^{-\nu},$$

для распределения Бизли

$$q_n(M) = a / [(1 + a \beta \mu)^{1+1/\beta}]$$

при $a=10^{-4}$, $\beta=0,05$ и для распределения Танга (11) [5].

Подбор аналитической функции распределения может быть осуществлен на основании сопоставления экспериментальной кривой распределения с рассчитанными кривыми (рис. 1).

Для всех рассмотренных нами распределений значения M_i/M_x и M_s/M_x представлены в табл. 1. Видно, что все распределения можно расположить в ряд, в котором значения M_i/M_x убывают, а значения M_s/M_x возрастают. Это обстоятельство позволяет использовать возрастающую величину $\Delta M_{si}/M_x$ как меру полидисперсности распределения, которая не зависит от абсолютного значения M_x , что существенно и может быть использовано на практике при сравнении различных ММР.

Проиллюстрируем преимущество использования обобщенных координат для анализа ММР полидисперсного полимера – полиэтилена высокого давления (низкой плотности).

Таблица 1

Значения M_1/M_x , M_3/M_x и $\Delta M_{31}/M_x$ для ряда аналитических функций

Распределение	M_1/M_x	M_3/M_x	$\Delta M_{31}/M_x$
Гаусса	0,62	1,44	0,82
Шульца ($k=2$)	0,60	1,42	0,82
Шульца ($k=1$)	0,59	1,51	0,92
Пуассона	0,56	1,56	1,00
Флори (Шульца, $k=0$)	0,46	1,65	1,19
Бизли	0,46	1,85	1,39
Шульца ($k=-0,5$)	0,40	1,86	1,46
Весслау (Шульца, $k=-1$)	0,26	2,60	2,34
Танга	0,07	6,76	5,69

Таблица 2

Значения коэффициентов седиментации, предельного числа вязкости образцов полиэтилена низкой плотности в α -бромнафталине при 383 К и молекулярных масс, соответствующие равным значениям кумулятивной весовой доли

w_i	\bar{S}_{0i}	[η] _i	$M_i \cdot 10^{-4}$	\bar{S}_{0i}	[η] _i	$M_i \cdot 10^{-4}$	\bar{S}_{0i}	[η] _i	$M_i \cdot 10^{-4}$
	ПЭ-1			ПЭ-2			ПЭ-3		
0,05	0,6	0,15	4,0	0,5	0,08	1,6	0,5	0,08	1,6
0,15	1,8	0,24	10,0	1,1	0,12	3,2	1,0	0,10	2,8
0,25	2,6	0,46	17,8	1,8	0,23	8,7	1,6	0,19	7,0
0,35	3,4	0,52	31,6	2,6	0,39	20,9	2,2	0,32	14,4
0,45	4,2	0,66	50	3,5	0,56	39,8	2,9	0,44	25,1
0,55	5,2	0,96	79	4,6	0,73	63	3,6	0,56	39,8
0,65	6,2	1,0	123	5,6	0,91	100	4,6	0,73	63,1
0,75	7,7	1,2	182	6,9	1,1	152	5,7	0,91	95,5
0,85	10,1	1,46	316	8,7	1,32	219	8,3	1,26	199
0,95	13	1,66	500	12,2	1,62	436	11,7	1,58	398

Исследованы три марки (15 303 – 003 (ПЭ-1), 17 902 – 017 (ПЭ-2) и 16 802 – 070 (ПЭ-3)), выпускаемые в промышленных реакторах трубчатого типа. Молекулярно-массовое распределение определено скоростной седиментацией с учетом длинноцепной разветвленности по методике работ [6, 7]. Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Величины характерной молекулярной массы M_x ($7 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^5$ и $3 \cdot 10^5$ углеродн. ед) определены на основании данных по седиментации и использованы для построения интегральных кривых распределения в обобщенных координатах (рис. 2). Видно, что экспериментальные точки хорошо могут быть описаны одной кривой, которая оказывается асимметричной с очень большим высокомолекулярным «хвостом», как и следовало ожидать для разветвленного полиэтилена. Интересно, что наряду со столь широким ММР отличие исследованных образцов может быть охарактеризовано лишь одной величиной M_x . Конечно, это совпадение обусловлено тем обстоятельством, что образцы синтезированы на одном и том же реакторе.

На рис. 2 представлена также кривая, рассчитанная согласно распределению Танга (11). Видно, что она расположена вблизи экспериментальной кривой, т. е. ММР в данном случае лучше всего описывается аналитическим выражением (11). Следовательно, используя соотношения (12), легко определить значения параметра a , которые для исследованных образцов ПЭ-1 – ПЭ-3 составляют: $8,3 \cdot 10^{-4}$, $9,9 \cdot 10^{-4}$ и $12,7 \cdot 10^{-4}$ углеродн. ед^{-1/2} соответственно. Характерно, что при оценке параметра a мы не пользуемся ни одним значением средней ММ, которую для столь широкого

ММР определить чрезвычайно сложно из-за длинного высокомолекулярного «хвоста».

Предлагаемая универсальная система координат для представления информации о ММР может быть использована не только для унимодальных ММР, она применима для любых типов распределения и для любого интервала спектра молекулярных масс. Особенно заметны ее преимущества для распределений с «асимптотическим хвостом», когда незначительная доля (порядка 1—3%) от всей массы макромолекул сосредоточена на «хвостах» распределения и имеет очень широкий спектр молекулярных масс, определить который — задача чрезвычайно трудная, но который определяющим образом влияет на моменты (средние ММ) распределения.

Таким образом, нормированные интегральные кривые распределения в координатах $W - M_i/M_x$ позволяют не только легко подобрать аналитический вид распределения, но и параметры распределения, причем, что существенно, поскольку в этом подходе не рассматриваются моменты распределения, то «хвосты» распределения не оказывают определяющего влияния на конечный результат. В обобщенных координатах полидисперсность $\Delta M_{31}/M_x = M_3/M_x - M_1/M_x$ не зависит от абсолютных значений молекулярных масс и может быть использована как для характеристики ММР, так и в качестве критерия при выборе аналитических функций ММР при описании экспериментальных результатов.

Следует отметить, что использование универсальной системы координат не ограничивается одним лишь ММР. Она может оказать существенную помощь в анализе распределений любых типов, в анализе погрешностей наблюдений, т. е. там, где имеет место статистическая обработка результатов наблюдений.

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

Поступила в редакцию
8 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965, стр. 267.
2. М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 2369, 1976.
3. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 20, 495, 1956.
4. А. А. Берлин, Энциклопедия полимеров, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 286.
5. L. H. Tung, В кн. Фракционирование полимеров, «Мир», 1971, стр. 335.
6. М. П. Платонов, В. М. Беляев, Ф. П. Григорьева, Пласт. массы, 1975, № 4, 77.
7. М. П. Платонов, В. М. Беляев, Ф. П. Григорьева, Л. Л. Сульженко, Высокомолек. соед., A18, 2161, 1976.

AN UNIVERSAL COORDINATE SYSTEM FOR DETERMINATION OF ANALYTICAL FUNCTIONS OF MMD AND OF THEIR PARAMETERS

Platonov M. P., Grigor'yeva F. P., Frenkel' S. Ya.

Summary

True MMD is simulated by the three groups of macromolecules which cumulative weight fractions are equal and the distributions of which are described by Dirac's delta-function near by the molecular mass values M_1 , M_x and M_3 defined by the MMD curve normalized to unit, at the values of the cumulative weight part W that are equal $1/6$, $1/2$ and $5/6$. The value M_x is the characteristic of molecular mass; one half of total mass of macromolecules has $M_i \leq M_x$, second half $-M_i \geq M_x$. The correlation of M_1 , M_x and M_3 with parameters of Gauss, Schultz, Poisson, Flory, Bezly, Vesslau and Tung's analytical distributions has been considered. It was shown that the universal coordinate system $W - M_i/M_x$, where M_i is the abscissa (corresponding to the value W_i) of the true integral MMD curve, can be employed for arbitrary types of distributions and for arbitrary interval of molecular mass spectrum. On an example of low density polyethylene the possibility of determination of MMD parameters as well as the comparison of experimental MMD curve represented in the universal coordinate system with ones theoretically calculated, have been demonstrated.