

УДК 541(64+24)

ОБОСНОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ПРИНЦИПОВ ВЗАИМОСВЯЗИ  
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
СО СВОЙСТВАМИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Платонов М. П.*

Сформулирован постулат, ограничивающий использование средних молекулярных масс при эмпирическом поиске корреляции между интенсивностью свойства  $P$  и ММР полидисперсного полимера, и рассмотрен строгий подход к решению задачи об установлении связи между  $P$  и ММР. Этот подход требует установления взаимосвязи между интенсивностью свойства  $P_i$  и молекулярной массой  $M_i$  фракций, а также тип усреднения спектра  $P_i$  анализируемого полидисперсного полимера, определяемый реакцией ансамбля макромолекул на внешнее воздействие. Рассмотренный общий подход включает в себя как частный случай использование средних молекулярных масс, если корреляция между  $P_i$  и  $M_i$  линейна, а усреднение значений  $P_i$  с учетом весовой доли фракций удовлетворяет правилу аддитивности (осмометрия, эбулиоскопия, криоскопия, светорассеяние, седиментационное равновесие).

Всякое свойство полимеров обладает определенной интенсивностью, которая может быть больше или меньше в зависимости от ММР, например, плотность, вязкость, теплостойкость, хрупкость, твердость и т. п. При установлении связи между интенсивностью свойства  $P$  и ММР противопоставим два случая: монодисперсные фракции и полидисперсные образцы. В первом случае в теоретическом (но не в экспериментальном) плане установление взаимосвязи между молекулярной массой  $M_i$  и интенсивностью свойства  $P_i$  тривиально: достаточно лишь определить в некотором интервале значения  $P_i$  и соответствующие им значения  $M_i$ , а затем сопоставить их между собой графически или аналитически, т. е. получить зависимость  $P_i(M_i)$ .

Для полидисперсных полимеров по аналогии с монодисперсными обычно с интенсивностью свойства сопоставляют значение какой-либо средней молекулярной массы. Однако вклад коротких и длинных цепей в экспериментально определяемое значение свойства не всегда аддитивен, что особенно существенно при рассмотрении ансамбля взаимодействующих макромолекул. Более того, зависимость интенсивности свойства от  $M_i$  может иметь экстремальное значение [1]. Если учесть также, что какая-либо средняя ММ даже грубо не отражает характер ММР, то становится очевидным отсутствие принципа, который был бы обоснован при попытке связать свойства полидисперсного полимера с его ММР.

Для ансамбля макромолекул различной степени полимеризации следует говорить не только о средней ММ, но и о «средней» интенсивности свойства  $P$  как о значении свойства групп макромолекул (определенной молекулярной массы), каждая из которых имеет свое значение  $P_i$  (будь то разбавленный раствор полимера или конденсированный полимер). Каждому значению  $M_i$  и  $P_i$  соответствует определенная весовая доля  $\Delta W_i$ . Таким образом, для полидисперсных полимеров в общем случае существуют

определенные типы средних значений  $M$  и  $P$ . Естественно возникает вопрос: в каком отношении они находятся между собой. С этой целью рассмотрим сначала такую широко распространенную характеристику растворов полимеров, как предельное число вязкости.

Известно, что для ансамбля макромолекул

$$[\eta] = \sum_i \Delta W_i [\eta]_i, \quad (1)$$

а для монодисперсных фракций справедливо соотношение Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta]_i = KM_i^a \quad (2)$$

Если  $a=1$ , т. е.  $[\eta]_i$  прямо пропорционально  $M_i$ , то подстановка уравнения (2) в уравнение (1) приводит для полидисперсного полимера к соотношению

$$[\eta] = KM_w, \quad (3)$$

где  $M_w$  — средневесовая молекулярная масса. Если  $a \neq 1$ , то соотношение (3) несправедливо.

Обычно в случаях, когда все же используют для полидисперсных образцов калибровку, полученную для монодисперсных фракций, то говорят о средневязкостной молекулярной массе, которая меньше, чем  $M_w$ , если  $a < 1$ , и, наоборот, больше  $M_w$ , если  $a > 1$  [2].

Таким образом, можно сформулировать постулат: однозначная корреляция между средней молекулярной массой ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  и т. д.) и интенсивностью свойства ансамбля макромолекул в разбавленном растворе или в конденсированном состоянии возможна только тогда, когда интенсивность свойства прямо пропорциональна молекулярной массе монодисперсной фракции и когда тип усреднения интенсивностей свойства монодисперсных фракций, составляющих полидисперсный полимер, соответствует правилу аддитивности.

Из этого постулата сразу следует, что вязкость расплава не может быть связана с  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  и т. д. или какой-либо комбинацией этих средних, так как связь между  $\eta_i$  и  $M_i$  нелинейна:  $\eta_i = K \cdot M_i^b$ , где  $b \geq 3,4$ .

Случай, когда тип усреднения интенсивности свойства определяет средние  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z$ , известны и входят в повседневную практику.

Рассмотрим, например, метод светорассеяния растворов полимеров [3]. Приведенная интенсивность рассеяния (рэлеевская постоянная) прямо пропорциональна ММ растворенного полимера

$$I_\theta = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 c \cdot M \cdot P(\theta) \quad (4)$$

Здесь  $c$  — весовая концентрация растворенного полимера,  $n$  и  $n_0$  — показатели преломления раствора и растворителя,  $\lambda_0$  — длина волны света в пустоте,  $P(\theta)$  — функция, определяющая состояние поляризации света.

Для раствора малых макромолекул вклад каждой из них в общее рассеяние раствора  $I_{90^\circ}$  при  $c \rightarrow 0$  можно считать аддитивным, поэтому

$$I_{90^\circ} = \frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \sum_i c_i M_i = \frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \cdot c \cdot M_w, \quad (5)$$

т. е. молекулярная масса полидисперсного образца, получаемая по начальной ординате, представляет собой средневесовую ММ

$$A_0 = \left[ \frac{c}{2I_{90^\circ}} \cdot \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \right]^{-1} = \int_0^\infty q_w(M) M dM = M_w, \quad (6)$$

что является хорошим приближением для растворов анизотропных частиц [2].

Для определения среднечисленной ММ часто используют осмометрию [4]. Уравнение Вант-Гоффа связывает ММ монодисперсной фракции с осмотическим давлением  $\Pi_i$ ,

$$\frac{1}{\Pi_i} = \frac{1}{RT} \frac{M_i}{c_i},$$

где  $c_i$  — концентрация полимера в растворе.

Если в растворе содержатся группы макромолекул молекулярной массы  $M_i$ , концентрация которых  $c_i$ , то соответствующие им парциальные осмотические давления  $\Pi_i$  суммируются

$$\Pi = \sum_i \Pi_i,$$

т. е. для раствора полидисперсного полимера при  $c \rightarrow 0$  можно записать

$$\frac{1}{\Pi} = \frac{1}{\sum_i RT \frac{c_i}{M_i}} = \frac{1}{RT c \sum_i \Delta w_i \cdot \frac{1}{M_i}}$$

или

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n}$$

В этом случае экспериментально определяемая величина  $1/(\lim_{c \rightarrow 0} \Pi/c)$  оказывается пропорциональной среднечисленной ММ именно в силу аддитивности вкладов парциальных осмотических давлений в общую величину  $\Pi$ .

Легко показать, что из данных по эбуллиоскопии или криоскопии разбавленного раствора ансамбля макромолекул также получаем среднечисленную ММ, учитывая, что повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания  $\Delta T$  в области бесконечно малых концентраций связано с ММ монодисперсной фракции соотношением

$$\frac{1}{(\Delta T_i / c_i)} = k \cdot M_i,$$

где  $k$  — константа, а вклад монодисперсных фракций в суммарное значение  $\Delta T$  полидисперсного образца аддитивен.

$Z$ -средняя молекулярная масса  $M_z$  может быть непосредственно получена в опытах по седиментационному равновесию [5, 6]. В этом случае концентрация раствора  $c$  будет зависеть от координаты  $x$  (расстояние от оси вращения ротора центрифуги) по барометрической формуле Лапласа

$$c_i = c_{oi} e^{BM_i x} \quad (7)$$

Здесь  $B = (1 - \bar{v}\rho) / RT\omega^2\bar{x}$ , где  $\bar{v}$  — парциальный удельный объем полимера,  $\rho$  — плотность растворителя,  $\omega$  — угловая скорость вращения ротора,  $\bar{x}$  — среднее расстояние от оси вращения. Из формулы (7) следует

$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dx} &= BM_i c_i \\ \frac{d^2 c_i}{dx^2} &= B^2 M_i^2 c_i, \end{aligned}$$

т. е. величина

$$\frac{d^2 c_i}{dx^2} / \frac{dc_i}{dx} = BM_i \quad (8)$$

прямо пропорциональна ММ монодисперсной фракции. Для рассмотрения типа усреднения первой и второй производной от концентрации в случае полидисперсного полимера отметим, что распределение всех макромолекул разной ММ в центробежном поле независимо друг от друга; согласно принципу аддитивности, справедливы выражения для концентрации, измеренной в точке  $x$

$$c = \sum_i c_i \quad (9)$$

и для производных

$$\frac{dc}{dx} = \sum_i \frac{dc_i}{dx} \quad \frac{d^2c}{dx^2} = \sum_i \frac{d^2c_i}{dx^2} \quad (10)$$

Сравнивая уравнения (8) и (10), получаем

$$\frac{d^2c}{dx^2} / \frac{dc}{dx} = \sum_i B^2 M_i^2 c_i / \sum_i B M_i c_i = B \sum_i \Delta W_i M_i^2 / \sum_i \Delta W_i M_i = B \cdot M,$$

пропорциональность  $z$ -средней молекулярной массе.

Рассмотренные свойства разбавленных растворов полидисперсных полимеров, по существу, исчерпывают установленные корреляции между интенсивностью свойства и средним значением ММ.

На практике часто используют обратную задачу, определяют среднюю ММ по данным об интенсивности рассмотренных свойств, что является абсолютным методом определения  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z$ .

Что касается прямой задачи об установлении корреляции между средней ММ и интенсивностью свойства конденсированных полидисперсных полимеров, то, по-видимому, она не имеет общего решения, так как обычно интенсивность свойства нелинейным образом связана с ММ монодисперсной фракции, что, согласно постулату, не позволяет надеяться на обоснованное установление корреляции между измеренной характеристикой и  $M_n$ ,  $M_w$  или  $M_z$ .

Необходим иной подход к поставленной задаче. Прежде всего рассмотрим частный случай, когда исследуемый полимер представляет собой монодисперсные фракции. Совершенно очевидно, что в этом случае необходимо определить значение свойства  $P_i$ , значение ММ любым абсолютным методом и получить графическую (или аналитическую) зависимость. Основная трудность состоит в получении в достаточном количестве реальных монодисперсных фракций в таком интервале значений ММ, который существует (или может существовать) в интересующем исследователя полидисперсном полимере.

Эти данные являются необходимым элементом в решении задачи для полидисперсных полимеров так же, как и информация о ММР. Последнюю удобно представить в виде нормированной интегральной кривой распределения  $W(M)$  и, используя принцип «графического» фракционирования, получить набор значений  $M_i$ . Пользуясь корреляцией  $P_i - M_i$ , нетрудно сразу перейти к распределению по интенсивности свойства [7].

Физический смысл этого приема состоит в том, что полидисперсный полимер мы моделируем дискретной системой, состоящей из «к» монодисперсных фракций (ММР которых представляет  $\Delta$ -функцию Дирака вблизи  $M_i$ ), каждая из которых имеет определенную интенсивность свойства  $P_i$ , так же как и в математической физике вместо непрерывной модели среды вводится ее дискретный аналог.

Поскольку суммарная доля фракций нормирована, то можно построить и интегральную кривую распределения по свойствам, своего рода спектр значений свойства анализируемого полидисперсного полимера [7]. Теперь остается лишь усреднить все полученные значения  $P_i$  фракций с учетом

их весовой доли  $\Delta W_i$  и получить величину  $P$ . Следует отметить, что в этом случае тип усреднения определяется реакцией ансамбля макромолекул на внешнее воздействие.

Рассмотрим на конкретном примере применение изложенных выше принципов при установлении взаимосвязи между индексом смачивания и ММР. Известно [8, 9], что индекс смачивания  $\gamma$ , определяемый как отношение диаметра круга  $d$  смоченной каплей расплава полимера твердой поверхности к диаметру исходного цилиндрического образца  $d_0$ , существенным образом зависит от ММР. Для фракции разветвленного ПЭ экспериментально установлено, что аналитическое выражение связи между  $\gamma$  и  $M_i$  имеет вид

$$\gamma = k_\gamma(T) M^{-c(T)} \quad (11)$$

Здесь значения  $k_\gamma(T)$  и  $c(T)$  зависят от температуры

	$T^\circ$	150	200	250	300
$k_\gamma(T)$	18 500	6 000	5 900	3 500	
$c(T)$	0,90	0,77	0,75	0,69	

Поскольку для определения индекса смачивания достаточно 20 мг полимера, то можно определить индекс смачивания как исходного полимера  $\gamma$ , так и составляющих его фракций  $\gamma_i$  (получаемых обычно в небольших количествах), и, следовательно, установить взаимосвязь  $\gamma$ ,  $\Delta W_i$  и  $\gamma_i$ . Как для разветвленного ПЭ, так и для сложной полидисперской системы статистического сополимера стирола с акрилонитрилом экспериментально показано [10, 11], что эта взаимосвязь имеет вид

$$\gamma = \frac{\sum_i \Delta W_i \gamma_i^2}{\sum_i \Delta W_i \gamma_i} \quad (12)$$

Теперь мы располагаем всеми необходимыми данными для установления взаимосвязи между ММР и индексом смачивания разветвленного ПЭ. Экспериментально определив ММР и воспользовавшись соотношением (11), нетрудно перейти от распределения по молекулярным массам к распределению по индексам смачивания и далее, воспользовавшись соотношением (12), — перейти к значению индекса смачивания полидисперсного образца.

Интересно отметить, что если бы в выражении (11) значение  $c$  равнялось единице, то можно было бы установить однозначную корреляцию между  $\gamma$  и средней молекулярной массой

$$\gamma = k_\gamma \frac{\sum_i \Delta W_i \cdot 1/M_i^2}{\sum_i \Delta W_i \cdot 1/M_i} = k_\gamma M_{n-i},$$

еще более чувствительную к содержанию в полимере низкомолекулярных фракций по сравнению с  $M_n$  и практически независимую от высокомолекулярных «хвостов» ММР.

Таким образом, мы сформулировали постулат, ограничивающий использование средних ММ при эмпирическом поиске корреляции между интенсивностью свойства и молекулярно-массовым распределением полидисперсного полимера, и рассмотрели строгий подход к решению задачи об установлении связи между ММР и свойствами. В этом подходе присут-

ствует ясная и определенная система для «конструирования» ММР с целью получения заданного значения свойства. Рассмотренный общий подход включает в себя как частный случай использование средних ММ, если корреляция между  $M_i$  и  $P_i$  линейна, а усреднение  $P$  удовлетворяет правилу аддитивности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. Э. Некоторые проблемы химической физики старения и стабилизации полимеров.— Успехи химии, 1979, т. 12, с. 2113.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 720.
3. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 350.
4. Твердохлебова И. И. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1974, т. 2, с. 531.
5. Френкель С. Я. Введение в статическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965, с. 268.
6. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.: Наука, 1965, с. 510.
7. Платонов М. П., Френкель С. Я. Об установлении корреляции между свойствами полимеров и их молекулярно-массовым распределением.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 460.
8. Платонов М. П. Характеристика полиэтилена высокого давления по признаку растекания расплава по твердой поверхности.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 821.
9. Платонов М. П., Френкель С. Я. Высокомолекулярные и геометрические характеристики полимерной капли на поверхности твердого тела.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 522.
10. Платонов М. П., Ганичева С. И., Беляев В. М., Френкель С. Я. Характеристика полидисперсности сополимеров стирола с акрилонитрилом по двум показателям.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1897.
11. Платонов М. П., Григоров А. О., Кузнецов А. В. Связь вязкости расплава и индекса смачивания с ММР разветвленного полиэтилена.— Высокомолек. соед. Б, 1981, № 2, с. 93.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
9.VI.1980

---

### THE MAIN PRINCIPLES OF MUTUAL RELATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION AND PROPERTIES OF POLYMOLECULAR POLYMERS

*Platonov M. P.*

#### Summary

The limitation of applying of average molecular masses during the empirical search of the correlation between intensity of the property  $P$  and MMD of polymolecular polymer has been postulated, and an accurate approach to the determination of the relation between  $P$  and MMD has been proposed. This approach includes the determination of mutual relation between  $P_i$  and molecular mass  $M_i$  of fractions, as well as the type of averaging of  $P_i$  spectrum of polymolecular polymer depending on the reaction of macromolecules set toward the external action. This general approach includes as a particular case the usage of average molecular masses when the correlation between  $P_i$  and  $M_i$  is a linear one, and the averaging of  $P_i$  values taking the weight fractions into account corresponds to the additivity rule (osmometry, ebullioscopy, cryoscopy, light scattering, sedimentational equilibrium).