

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24)

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ
МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА**

Щеголев С. Ю.

Сформулирован подход к решению задачи о восстановлении функции ММР полимеров по результатам аналитического суммирующего фракционирования, в частности турбидиметрического титрования растворов, с использованием обобщенного уравнения материального баланса. Проанализирован вариант построения функции ММР на основе метода Рэйнера. Оценено влияние аппроксимаций, принятых при выводе исходного интегрального уравнения, и допущений метода Рэйнера на результаты определения ММР. Обсуждены вопросы устойчивости решения к погрешностям эксперимента.

Проблема оценки ММР полимеров по результатам аналитического суммирующего фракционирования [1], в частности турбидиметрического титрования их растворов [2, 3], относится к категории обратных физических задач [4], приводящихся к обращению интегральных уравнений первого рода. В дополнение к общим вопросам устойчивости методов реконструкции ММР, связанным с математической некорректностью [4] обратных задач, весьма существенной в данном случае, оказывается формулировка исходного интегрального уравнения.

Приближенные методы определения ММР [2, 5, 6], которые наиболее часто упоминаются в литературе и считаются классическими, основаны на принципе независимого поведения компонентов полидисперсного полимера при фазовом разделении многокомпонентных полимерных систем. В соответствии с данным принципом исходные уравнения получают усреднением по функции ММР фазовых соотношений, справедливых, строго говоря, только для монодисперсных полимеров. В работах [7, 8] приведены теоретические и экспериментальные результаты, свидетельствующие о нецелесообразности развития методов, использующих указанный выше принцип.

Более обоснованным с точки зрения термодинамики полимерных систем является метод восстановления ММР по результатам суммирующего фракционирования [1, 9]. В этом методе имеют дело с обращением интегрального уравнения, построенного для решеточной модели на принципах материального баланса и равенства химических потенциалов компонентов двух существующих фаз [10]. Однако практическое использование указанного уравнения в его традиционной формулировке [1, 9–12] ограничено даже для систем, удовлетворяющих решеточной модели, из-за трудностей экспериментального определения входящих в него параметров [13].

Предпосылки для рационального решения обратной задачи возникают при использовании обобщенного уравнения материального баланса [14]

$$x = \int_0^{\infty} f(M) [1 + \varphi(M)/x\varphi_0]^{-1} dM, \quad (1)$$

где x – доля осажденного полимера от его общей объемной доли φ_0 ; $f(M)$ – нормированная к единице дифференциальная функция ММР; M – ММ полимерного компонента; $\varphi(M)$ – калибровочная функция растворимости образцов монодисперсного полимера. Функция $\varphi(M)$ зависит от M и, кроме того, от температуры T и (или) объемной доли осадителя γ , добавляемого к раствору. В последнем случае следует учесть эффект разбавления, заменив в формуле (1) φ_0 на $\varphi_0(1-\gamma)$. Для конкретной смеси полимера с жидкими компонентами $x(T, \gamma)$ и $\varphi(M)$ определяются в опытах по турбидиметрическому [2, 3] и спектротурбидиметрическому [14–18] титрованию.

Обращение интегрального уравнения Фредгольма первого рода (1) может быть проведено с использованием известных схем регуляризации [4]. Однако для прак-

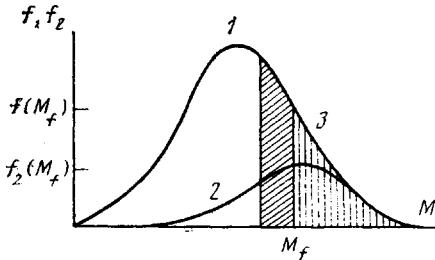


Рис. 1

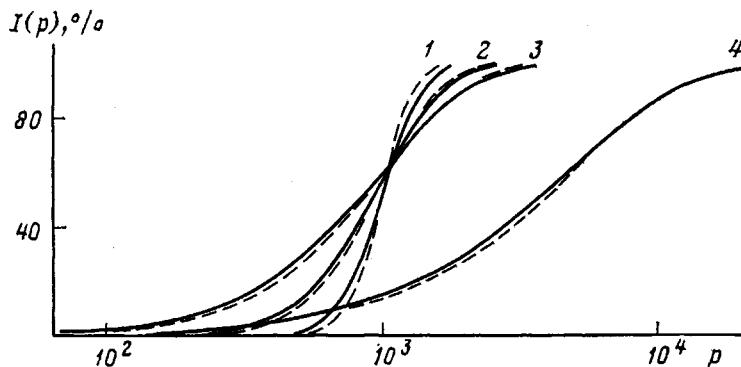


Рис. 2

тики представляют интерес более простые приближенные способы решения рассматриваемой обратной задачи, не требующие применения специальных вычислительных методов.

В работах [14, 17–22] было обращено внимание на хорошие возможности метода Рейнера [23], который не получил пока, по нашему мнению, должного признания. Последнее объясняется, по-видимому, весьма ограниченным характером теоретического обоснования указанного метода в оригинальной работе [23].

В работе [22] на основе обобщенного уравнения материального баланса вида уравнения (1) разработана быстро сходящаяся итерационная процедура определения ММР. В первом приближении по этому методу получают формулы, соответствующие методу Рейнера. В работе [22] проведено самосогласованное рассмотрение вопроса о сходимости итерационного процесса к истинной функции ММР без учета ограниченной точности основного уравнения вида (1).

В работах [13, 14] установлена достаточная точность уравнения (1) для решения прямых задач: построения кривых растворимости и кривых осаждения (зависимости x от T или γ) полидисперсных полимеров, вычисления функций распределения по M в фазах раствора и осадка и т. п. Однако в литературе не имеется достаточно полного анализа влияния аппроксимаций, принятых при выводе уравнения (1), на результаты решения обратной задачи. Данный вопрос имеет принципиальное значение с точки зрения общей математической некорректности обратных физических задач [4].

Настоящая работа посвящена теоретическому обоснованию метода, изложенного в работе [23], и оценке эффективности обобщенного уравнения материального баланса в решении задачи определения ММР полимеров в варианте метода Рейнера [23].

В работе [23] фактически использована концепция об идеальном фазовом разделении [1, 10], при котором все компоненты полидисперсного полимера с ММ, превышающей некое пороговое значение M_f , оказываются в фазе осадка. При идеальном разделении функция ММР полимера в фазе осадка $f_2(M)$ имела бы вид кривой 3 на рис. 1, ограничивающей вертикально заштрихованную площадь, и было бы справедливым соотношение

$$I(M_f) = 1 - x(T, \gamma), \quad (2)$$

где $I(M_f)$ — кумулятивная массовая доля макромолекул, соответствующая M_f ,

$$I(M_f) = \int_0^{M_f} f(M) dM \quad (3)$$

Рис. 1. Исходная функция ММР полимера $f(M)$ (1) и функция $f_2(M)$ ММР в фазе осадка при предполагаемом реальном (2) и идеальном (3) фракционировании

Рис. 2. Интегральные кривые ММР, восстановленные по методу Рейнера при $\phi_0 = 10^{-5}$ для модельных систем с $p_w = 1000$ (1–3) или 5000 (4), $p_w/p_n = 1,05$ ($\mu = 20$) (1), 1,25 ($\mu = 4$) (2), 2 ($\mu = 1$) (3) и 5 ($\mu = 0,25$) (4), в сравнении с истинными функциями ММР полимеров (штриховые кривые)

Очевидно, что на каком-либо этапе последовательного осаждения или экстракции полимера при идеальном фазовом разделении можно получить фракцию со сколь угодно узким ММР (косая штриховка на рис. 1).

Для реальных систем в этом методе принимают справедливым соотношение (2), т. е. допускают равенство площадей, ограниченных кривыми 2 и 3 на рис. 1. В качестве M_f для определенности принимают значение M , соответствующее точке на реальной кривой $f_2(M)$, в которой f_2 составляет 50% от значения f [23] (рис. 1). Таким образом, M_f — корень уравнения

$$f_2(M)/f(M) = 1/2 \quad (4)$$

Заметим, что метод Рэйнера [23] по сути аналогичен методу обработки данных аналитического фракционирования, предложеному в работе [24]. Отличие состоит лишь в выборе способа определения M_f . В рамках решеточной модели величина M_f , определенная по уравнению (4), имеет вполне определенный геометрический смысл [1, 10]: M_f соответствует точке перегиба функции $g(p) = f_2(p)/f(p)$, где p — отношение мольных объемов полимерного компонента и растворителя.

Величину M_f отождествляют с текущим значением ММ для интегральной кривой ММР, за ординату которой принимают значение $I(M_f)$, определенное по формуле (2). В соответствии с дифференциальной формой уравнения (1)

$$f_2(M) = f(M) / [1 + \varphi(M) / x\varphi_0] \quad (5)$$

Объединяя соотношения (4), (5), находим, что абсцисса M_f является корнем уравнения

$$\varphi(M) = x\varphi_0, \quad (6)$$

где при осадительном турбидиметрическом титровании φ_0 заменяют на $\varphi_0(1-\gamma)$. Решение уравнения (6) можно получить в явном виде, используя каноническую форму записи эмпирической функции растворимости $\varphi(M)$ [2, 3, 25]

$$M_f = (\{e - \ln[x\varphi_0(1-\gamma)]\} / b(\gamma - \Gamma_\infty))^{1/a}, \quad (7)$$

где параметры a , b , e и Γ_∞ представляют собой экспериментально определяемые константы [2, 3, 18] для конкретной полимерной системы.

Точность рассматриваемого метода определения ММР обусловлена влиянием как минимум двух факторов: отличием реальной функции $f_2(M)$ от идеальной (назовем это геометрическим фактором) и аппроксимационной природой самих исходных соотношений (1), (5), на которых основан вывод уравнения (6) и формулы (7). В работе [22] приведены данные, показывающие, что уже второе приближение к значениям $I(M_f)$ по предложенной в работе [22] итерационной схеме (первое приближение совпадает с формулой (2)) позволяет практически полностью устраниć влияние геометрического фактора. Однако роль второго фактора и результат их совместного действия оставались пока невыясненными.

Ниже приведены данные численных экспериментов, имеющих целью оценку совместного влияния указанных выше факторов на результаты определения ММР полимеров по соотношениям (2) и (6). В качестве экспериментальных данных использовали кривые осаждения (X в зависимости от параметра взаимодействия χ_1 [1, 10]), полученные при строгом численном решении соответствующей системы уравнений [13, 14] для модельных γ -распределений

$$f(p) = \xi^{\mu+1} p^\mu \exp(-\xi p) / \Gamma(\mu+1), \quad (8)$$

где ξ и μ — параметры распределения, Γ — γ -функция. Аналогом $\varphi(M)$ в данном случае является функция $\varphi_{1m}(p, \chi_1)$, определение и способ вычислений которой приведены в работах [13, 25]. Сравнение функций ММР, восстановленных с использованием формул (2) и (6), с заранее введенными в расчет истинными функциями ММР вида (8) позволяет оценить эффективность метода их восстановления.

Результаты численных экспериментов для условий, которые можно считать типичными при турбидиметрическом титровании [2, 3, 5–8, 14–18, 23, 25], приведены на рис. 2, 3 и в таблице. Величина Δp — это полуширина функций ММР (их геометрическая ширина на высоте, равной половине максимума). Значения μ , p_w , p_w/p_n

Характеристики ММР, полученных методом Рэйнера

p_n	δ_1	Δp	δ_2	μ	δ_3	p_w	δ_4	p_w/p_n	δ_5
910	5	640	-20	12	67	980	2	1,08	-3
750	7	1000	-5	3,5	14	960	4	1,3	-4
450	10	1200	2,5	0,88	14	960	4	2,1	-5
860	16	5000	10	0,18	40	5600	-10	6,6	-24
920	3,5	600	-15	14,5	38	980	2	1,07	-2

Примечания: Характеристики истинных ММР и условий модельных опытов приведены в подпись к рис. 2 и 3. Параметры $\delta_1 \dots \delta_5$ — относительные отклонения (в %) измеренных значений от истинных для p_n , Δp , μ , p_w и p_w/p_n .

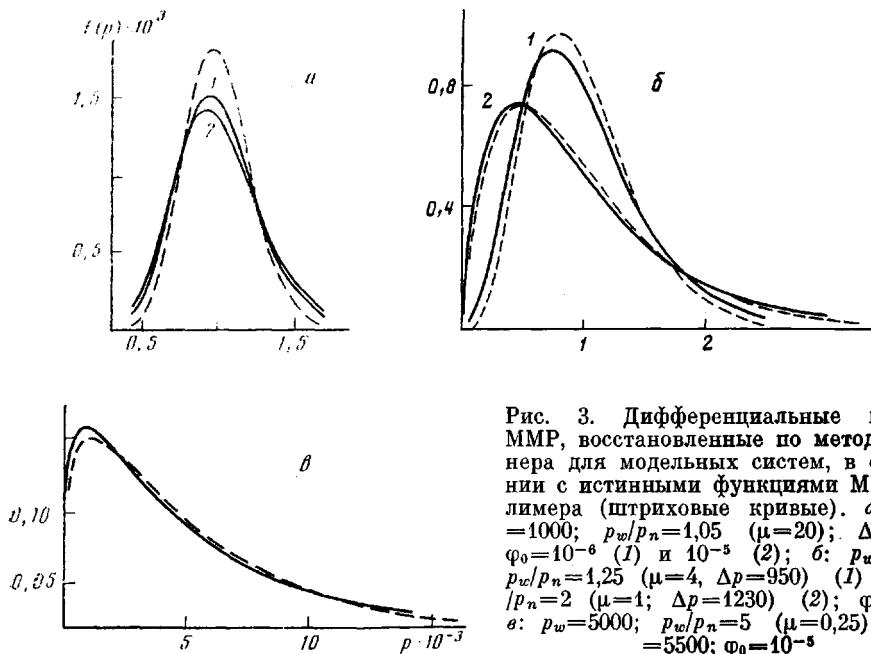


Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР, восстановленные по методу Рэйнера для модельных систем, в сравнении с истинными функциями ММР полимера (штриховые кривые). а: $p_w = 1000$; $p_w/p_n = 1,05$ ($\mu = 20$); $\Delta p = 540$; $\varphi_0 = 10^{-6}$ (1) и 10^{-5} (2); б: $p_w = 1000$; $p_w/p_n = 1,25$ ($\mu = 4$, $\Delta p = 950$) (1) и $p_w/p_n = 2$ ($\mu = 1$, $\Delta p = 1230$) (2); в: $p_w = 5000$; $p_w/p_n = 5$ ($\mu = 0,25$); $\Delta p = 5500$; $\varphi_0 = 10^{-5}$

(где p_n — средневесовое, p_w — среднечисленное значение p для восстановленных ММР определены их повторной аппроксимацией по методу совмещений [26].

Анализ полученных данных показывает, что для полимеров с различной степенью полидисперсности в широком интервале $1,05 \leq p_w/p_n \leq 5$ погрешность Δp , p_n , p_w и p_w/p_n не превосходит в среднем $\sim 10\%$, что не превышает погрешности определения, например p_w и p_n по светорассеянию и осмометрии [27, 28]. Таким образом, согласие функций ММР, восстановленных по методу Рэйнера, с истинными функциями ММР можно признать удовлетворительным. Согласие улучшается при уменьшении концентрации полимера φ_0 (рис. 3, а).

Отмеченные достаточно малые расхождения между восстановленными и истинными функциями ММР имеют смысл систематических погрешностей. Их относительно небольшая величина свидетельствует о целесообразности принятых допущений и приемлемой точности соотношений (1), (5)–(7). Однако не менее существенным является вопрос о влиянии случайных ошибок измерений [4].

Учитывая ограниченную точность экспериментальных значений x , в практической работе целесообразно вместо обычной интегральной функции $I(M)$ использовать дополнительную к ней функцию

$$W(M) = 1 - I(M) = \int_M^\infty f(M) dM \quad (9)$$

Вместо формулы (2) в данном случае следует применять соотношение

$$W(M_f) = x(T, \gamma), \quad (10)$$

что позволяет избежать нарастания ошибок при значениях x вблизи единицы. Различные средние значения ММ (моменты ММР) можно определить, непосредственно используя функцию $W(M)$. Значения дифференциальной функции ММР $f(M)$ — это значения производной от $W(M)$ по M , взятой с обратным знаком.

Очевидно, что погрешность определения ординат кривой $W(M)$ по формуле (10) равна погрешности экспериментального определения величины x . Для модуля δM_f относительной погрешности определения абсцисс M_f данной кривой по формуле (7) можно получить оценку

$$\delta M_f = \delta x / ab M_f^\alpha (\gamma - \Gamma_\infty), \quad (11)$$

где δx — модуль относительной погрешности экспериментального определения x . При значениях входящих в формулу (11) параметров, типичных для большого числа полимерных систем [2, 3, 18], справедливо неравенство $\delta M_f \leq \delta x$. Следовательно, с учетом всех приведенных в данной работе оценок имеются основания признать устойчивым анализируемый способ восстановления функции $W(M)$.

В отношении точности определения дифференциальной функции ММР по значениям $W(M)$ справедливы известные соображения о точности методов численного дифференцирования [4, 29]. Полезно, как это было отмечено в работе [22], проводить предварительное сглаживание полученной экспериментально зависимости W

от M любым из стандартных методов. Построение функций $f(M)$ по сглаженной зависимости W от M можно, по-видимому, рассматривать как один из вариантов регуляризации [4].

Таким образом, использование обобщенного уравнения материального баланса для анализа ММР полимеров в варианте метода Рейнера можно считать эффективным. Заметим, что соотношения (2), (6) и (10) были постулированы в работе [23] из соображений, по существу, интуитивного характера, но получают принципиальное количественное обоснование в проведенном теоретическом рассмотрении. Мы ограничились унимодальными функциями ММР.

Автор выражает благодарность В. И. Кленину и С. Я. Френкелью за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаггинс М. Л., Окамото Х. // Фракционирование полимеров/Под ред. Кантона М. М., 1971. С. 7.
2. Гизекус Х. // Фракционирование полимеров/Под ред. Кантона М. М., 1971. С. 167.
3. Urwin J. R. // Light Scattering from Polymer Solutions/Ed. by Huglin B. B. N. Y.; L., 1972. P. 789.
4. Тихонов А. Н., Арсенин В. Л. Методы решений некорректных задач. М., 1986. 286 с.
5. Morey D. R., Tamblyn J. W. J. // J. Appl. Phys. 1945. V. 16. № 7. P. 419.
6. Claesson S. // J. Polymer Sci. 1955. V. 16. № 3. P. 193.
7. Cornet C. F. // Polymer. 1968. V. 9. № 1. P. 7.
8. Peaker F. W., Rayner M. G. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. P. 107.
9. Okamoto H. J. // J. Polymer Sci. 1959. V. 41. № 12. P. 535, 537; 1961. V. 55. № 12. P. 597; Rev. Electr. Commun. Lab. 1969. V. 9. № 12. P. 31.
10. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 672 p.
11. Köningsveld R. // Disc. Faraday Soc. 1970. № 49. P. 144.
12. Гольдберг В. М. // Энциклопедия полимеров. Т. 3. 1977. С. 775.
13. Щеголев С. Ю., Кленин В. И., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 27. № 6. С. 1190.
14. Щеголев С. Ю. Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982. 24 с.
15. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1919.
16. Klenin V. I., Shchygolev S. Yu. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1973. № 42. P. 965.
17. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г. // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физико-хим. механике. Ташкент, 1983. С. 14.
18. Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1102.
19. Щеголев С. Ю., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И., Френкель С. Я. // Тез. докл. всесоюз. конф. «Математические методы для исследования полимеров». Пущино, 1983. С. 70.
20. Щеголев С. Ю., Кленин В. И., Френкель С. Ф. // Физиолог.-биохимические исследования растений и микроорганизмов. Саратов, 1982. С. 31.
21. Shchygolev S. Yu., Klenin V. I., Frenkel S. Ya. // Acta Polymerica. 1983. В. 34. Н. 4. С. 237.
22. Хлебцов Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1326.
23. Rayner M. G. // Polymer. 1969. V. 10. № 10. P. 827.
24. Spenser R. S. // J. Polymer Sci. 1948. V. 3. № 4. P. 606.
25. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2149.
26. Шифрин К. С. // Тр. Глав. геофиз. обсерватории. Вып. 109. 1961. С. 168.
27. Эскин Б. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. 350 с.
28. Цветков В. Н., Эскин Б. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.
29. Бахвалов Н. С. Численные методы. М., 1975. 632 с.

Институт биохимии и физиологии
растений и микроорганизмов АН СССР

Поступила в редакцию
8.IV.1987

STUDY OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYMERS USING THE GENERALIZED EQUATION OF MATERIAL BALANCE

Shchegolev S. Yu.

Summary

An approach to solution of the problem of reduction of the MMD function from results of analytic summarizing fractionation in particular of turbidimetric titration of polymer solutions is proposed using the generalized equation of material balance. The variant of the MMD function derivation basing on the Reiner method is analysed. In numerical experiments the effect of approximations introduced when derivation of the initial integral equation and assumptions of the Reiner method on results of determination of MMD has been evaluated. The stability of proposed variant of solution of the reverse problem towards the experimental errors is discussed.