Тема 3. Молекулярна маса полімерів

Молярна маса, молекулярна маса, відносна молекулярна маса

Полімергомологія

Молекулярно-масовий розподіл макромолекул

Середні молекулярні маси макромолекул

Коефіцієнт полідисперсності макромолекул

молярная масса

молекулярная масса

Атомная единица массы,
дальтон (обозначение Da),
углеродная единица
1 а. е. м. = 1/12 массы нуклида ^{12}C

относительная молекулярная масса или молекулярный вес

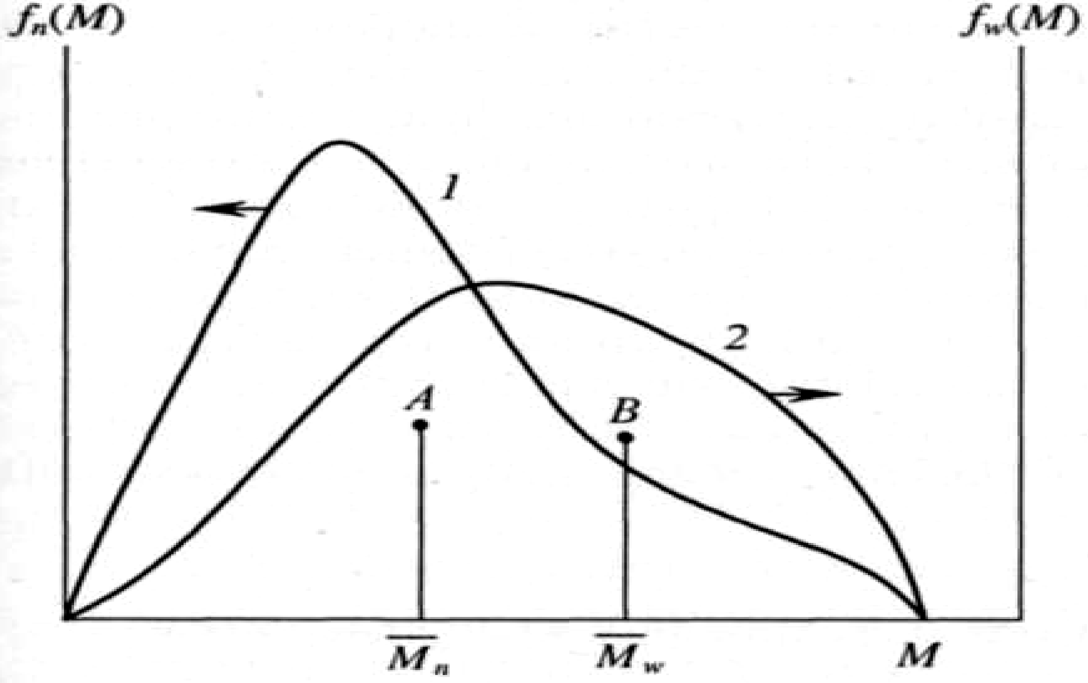


Рис. 1.3. Кривые числового (*1*) и массового (*2*) молекулярно-массовых распределений одного образца полимера

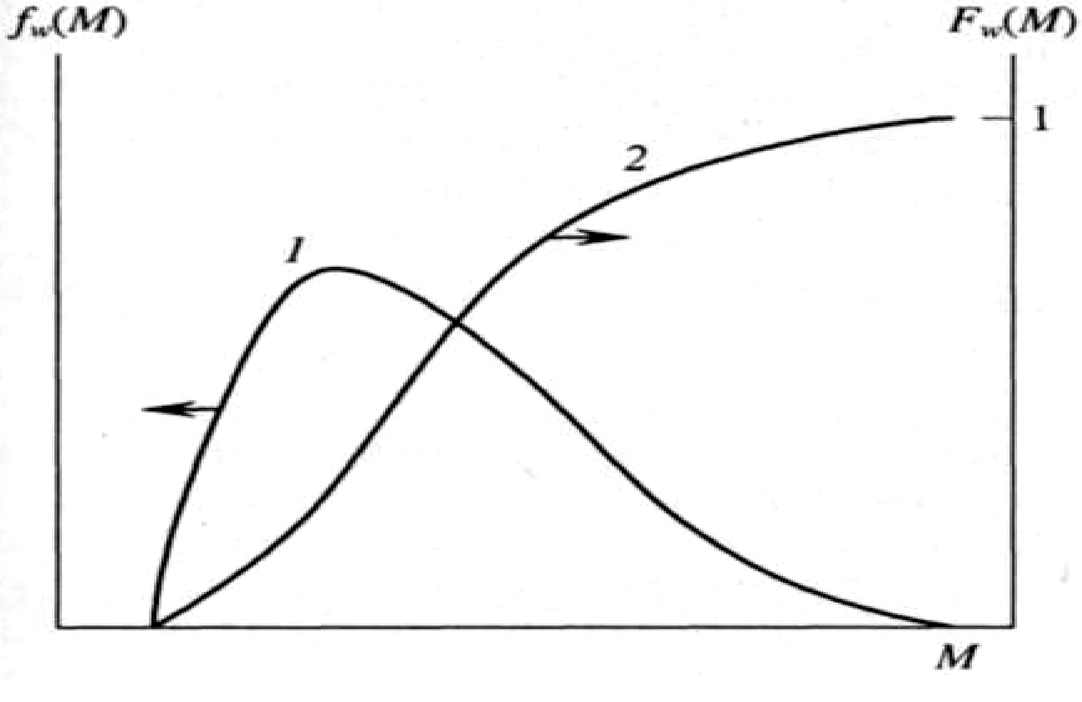


Рис. 1.4. Кривые дифференциального (*1*) и интегрального (*2*) молекулярно-массового распределения одного образца полимера

Функцией распределения $F(x)$ случайной величины X называется вероятность того, что она примет значение меньшее, чем аргумент функции x:

$$\boxed{F(x) = p\{X < x\}}$$

Свойства функции распределения

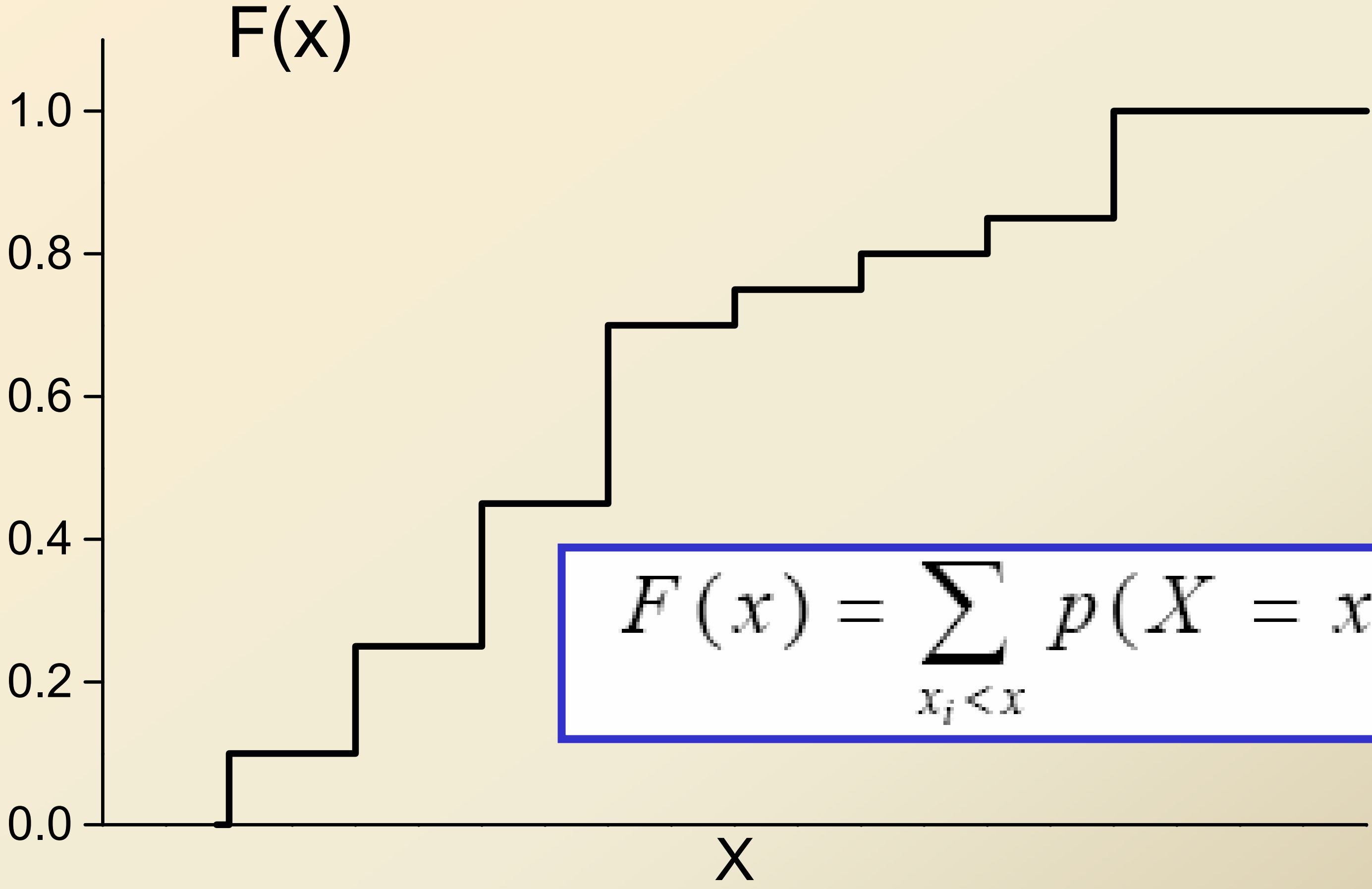
1. $F(-\infty) = 0$.

2. $F(+\infty) = 1$.

3. $F(x_1) \le F(x_2)$, при $x_1 < x_2$.

4. $p(x_1 \le X < x_2) = F(x_1) - F(x_2)$.

Функция распределения любой дискретной случайной величины есть разрывная ступенчатая функция



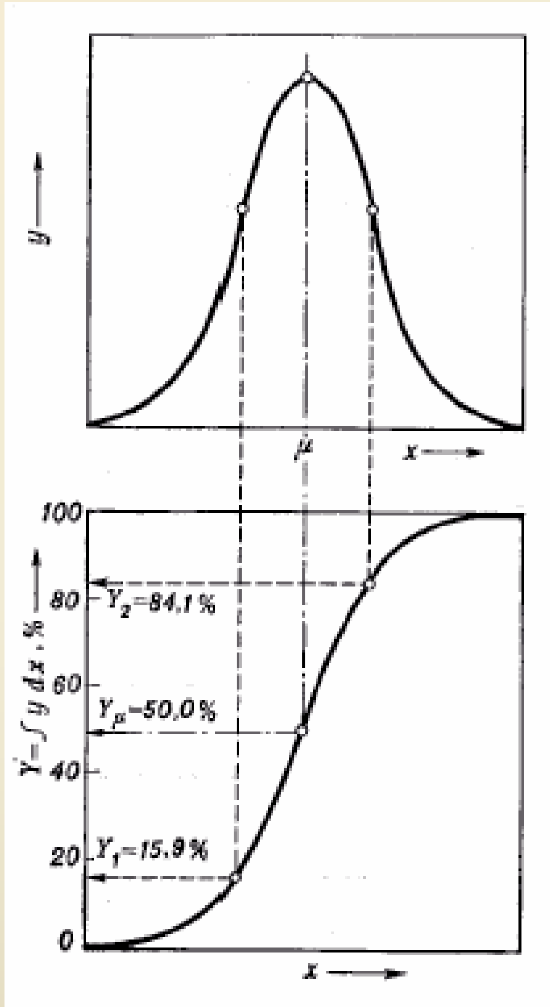
$$F(x) = \sum_{x_i < x} p(X = x_i)$$

$$p\{a \le X < b\} = \int_a^b f(x)dx$$

$$F(x) = p\{X < x\} = p\{-\infty < X < x\} = \int_{-\infty}^{x} f(x)dx$$

$$f(x) \ge 0$$

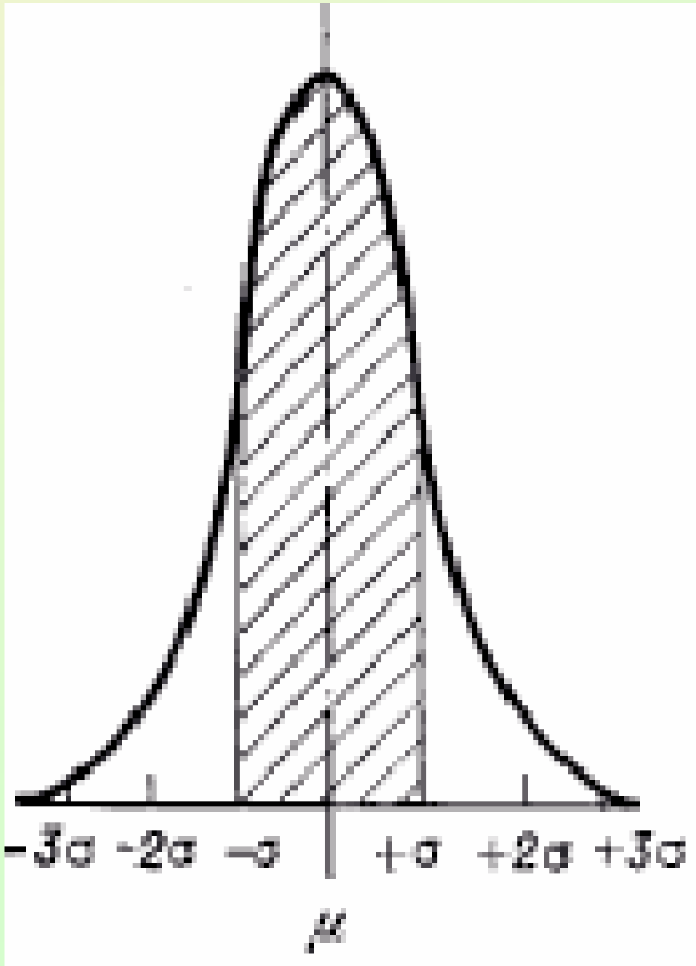
$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = p(-\infty \le X < +\infty) = 1$$



Парадокс нулевой вероятности:

Для непрерывной функции распределения *F*(*x*) **вероятность любого отдельного значения случайной величины должна быть равна нулю**.

$$p\{a \le X < b\} = \int_a^b f(x)dx$$



Математическое ожидание

$$m_X = \mathrm{M}[X] = \begin{cases} \sum\limits_{i=1}^{N} x_i \cdot p_i & \text{для} \quad \text{ДСВ}, \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} x \cdot f(x)dx & \text{для} \quad \text{НСВ} \end{cases}$$

Начальный момент *k*-го порядка

$$\alpha_k(x) = \mathrm{M}[X^k] = \begin{cases} \sum\limits_{i=1}^{N} x_i^k \cdot p_i & \text{для} \quad \text{ДСВ}, \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^k \cdot f(x)dx & \text{для} \quad \text{НСВ} \end{cases}$$

При $k = 0$ $\alpha_0(x) = M[X^0] = M[1] = 1$;

$k = 1$ $\alpha_1(x) = M[X^1] = M[X] = m_X$ – математическое ожидание;

$k = 2$ $\alpha_2(x) = M[X^2]$.

$$\omega = \int_0^\infty M^k f_n(M)dM$$

Узнали?

$$\overline{M} = \int_0^\infty M^{k+1} f_n(M)dM \Bigg/ \int_0^\infty M^k f_n(M)dM.$$

$$\overline{M}_n = \int_0^\infty M \cdot f_n(M)dM \Bigg/ \int_0^\infty f_n(M)dM, \quad \int_0^\infty f_n(M)dM = 1,$$

$$\boxed{\overline{M}_n = \int_0^\infty M \cdot f_n(M)dM}$$

Аналог $f_n(M)$ для дискретного случая?

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

w – суммарный вес макромолекул в образце

Экспериментальное определение среднечисловых молекулярных масс

1. На основе измерения коллигативных свойств (осмометрия, криоскопия, эбулиоскопия).
2. Анализ концевых групп

При визначенні в двох зразках поліетилентерефталату вмісту спиртових груп знайшли, що в першому зразку міститься $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г, а у другому – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Визначте середньочислові молекулярні маси кожного з полімерів.

$$\overline{M} = \int_0^\infty M^{k+1} f_n(M) dM \Big/ \int_0^\infty M^k f_n(M) dM \, .$$

$$\boxed{\overline{M}_w = \int_0^\infty M^2 f_n(M) dM \Big/ \int_0^\infty M \cdot f_n(M) dM}$$

$$\overline{M}_w = \int_0^\infty M \cdot f_w(M) dM \Big/ \int_0^\infty f_w(M) dM = \int_0^\infty M \cdot f_w(M) dM$$

$$f_w(M) = \frac{M \cdot f_n(M)}{\int_0^\infty M \cdot f_n(M) \, dM} \qquad \int_0^\infty f_w(M) dM = 1,$$

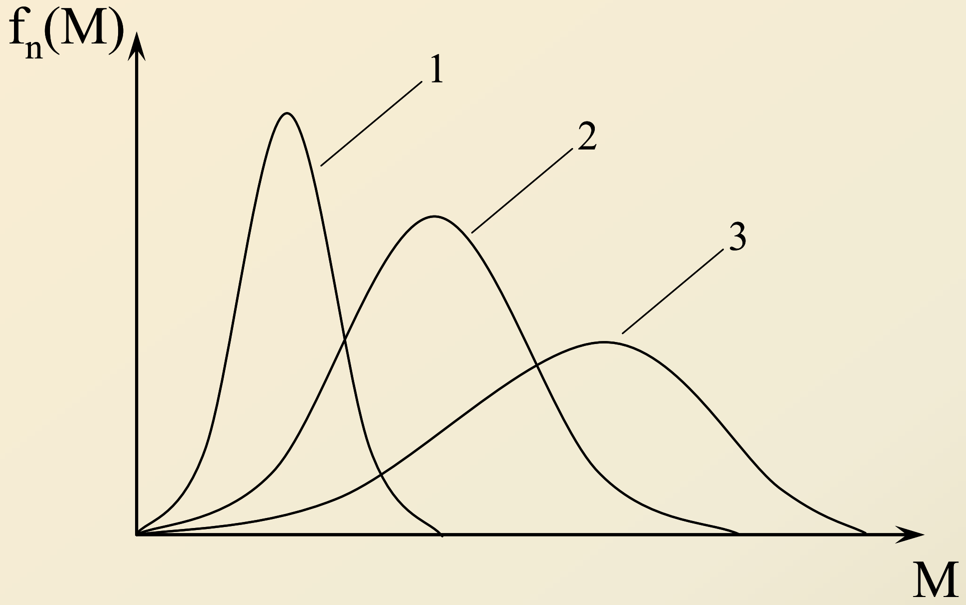
$$\overline{M}_w = \sum w_x M_x,$$

w_x – весовая доля макромолекул с молекулярной массой M_x

$$\boxed{\overline{M}_w = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \frac{\sum c_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}}$$

c_x – весовая концентрация макромолекул с молекулярной массой M_x

Числові функції молекулярно-масового розподілу ($f_n(M)$) трьох зразків полімерів мають такий вид:



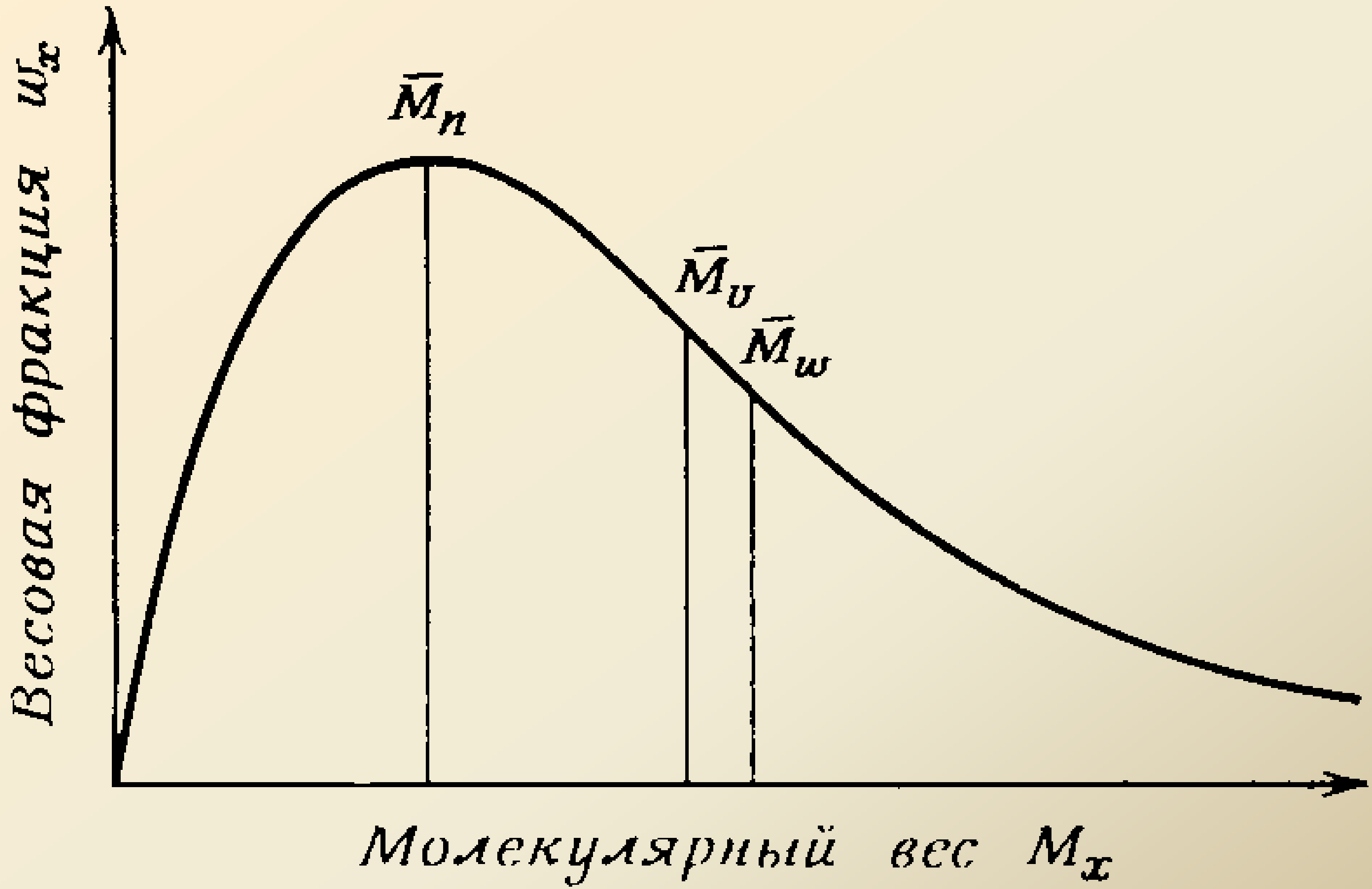
В якому співвідношенні знаходяться середньомасові молекулярні маси?

Средневязкостная молекулярная масса

$$\overline{M}_v = \left[\sum w_x M_x^a\right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x}\right]^{1/a}$$

$$\overline{M}_z = \int_0^\infty M^3 f_n(M)dM \Big/ \int_0^\infty M^2 f_n(M)dM$$

Когда среднечисловая и средневесовая молекулярные массы равны?


Весовая фракция w_x
$\bar{M}_n$
$\bar{M}_v$
$\bar{M}_w$
Молекулярный вес M_x

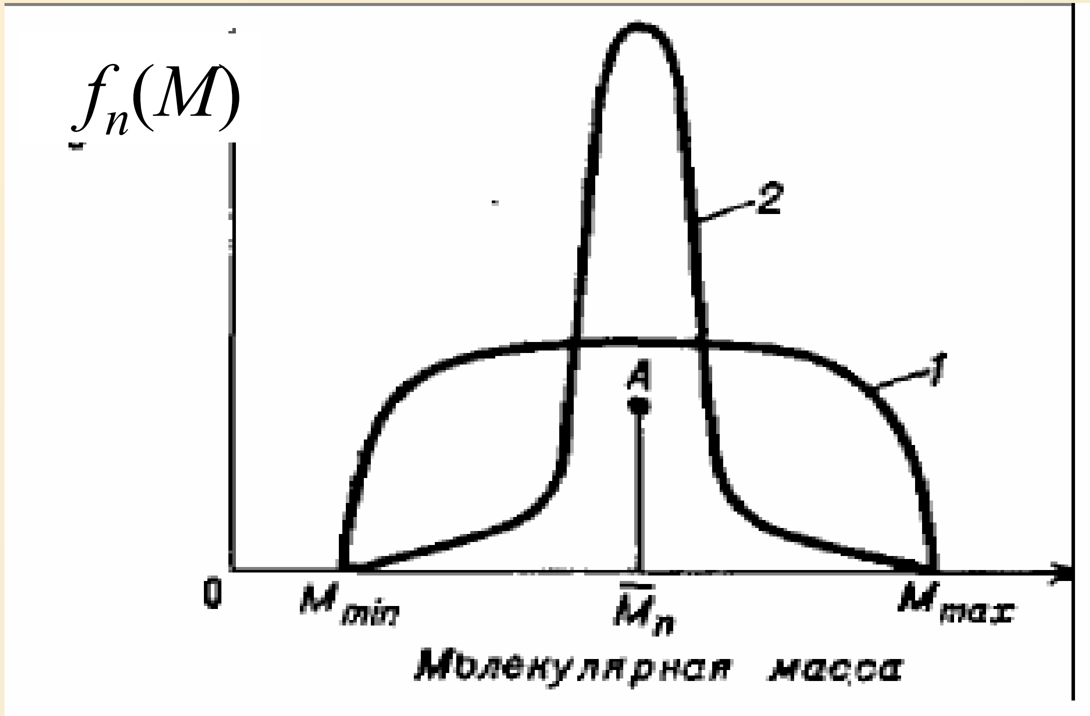
Центральный момент *k*-го порядка

$$\mu_k(x) = \mathrm{M}[\overset{\circ}{X}{}^k] = \begin{cases} \sum\limits_{i=1}^{N} (x_i - m_X)^k \cdot p_i & \textit{для} \quad \textit{ДСВ}, \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} (x - m_X)^k \cdot f(x) dx & \textit{для} \quad \textit{НСВ} \end{cases}$$

Дисперсия

$$D_x = D[X] = \mu_2(x) = \alpha_2(\mathrm{x}) - m_X^2 = \begin{cases} \sum\limits_{i=1}^{N} (x_i - m_X)^2 p_i = \sum\limits_{i=1}^{N} x_i^{\,2} p_i - m_X^2 \text{ для} \quad \text{ДСВ}, \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} (x - m_X)^2 f(x) dx = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x) dx - m_X^2 \text{ для} \quad \text{НСВ} \end{cases}$$

Ширина молекулярно-массового распределения. Коэффициент полидисперсности



Для построения кривой ММР образец полимера необходимо фракционировать

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (M - \overline{M}_n)^2 f_n(M) dM .$$

Узнали?

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (M - \overline{M}_n)^2 f_n(M)\,dM.$$

$$\overline{M}_n = \int_0^\infty M \cdot f_n(M)\,dM$$

$$\overline{M}_w = \int_0^\infty M^2 f_n(M)\,dM \Big/ \int_0^\infty M f_n(M)\,dM$$

$$= \int_0^\infty M^2 f_n(M)\,dM / \overline{M}_n$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty M^2 f_n(M)\,dM - 2\overline{M}_n \int_0^\infty M f_n(M)\,dM + \overline{M}_n^2 =$$

$$= \overline{M}_w \overline{M}_n - \overline{M}_n^2.$$

$$\boxed{P = \overline{M}_w \big/ \overline{M}_n - 1}$$

$$\sigma^2 = \overline{M}_n^2 \times \left(\overline{M}_w \big/ \overline{M}_n - 1\right)$$

Коэффициент полидисперсности Шульца

Визначте середньочислову та середньовагову молекулярні маси і ступень полідисперсності полімеру, який містить 30% макромолекул з молекулярною масою 100000 а.о.м., 20 % макромолекул з молекулярною масою 200000 а.о.м. та 50 % макромолекул з молекулярною масою 300000 а.о.м.