

ВЛИЯНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НА ФУНКЦИЮ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ КОНЦАМИ
СВОБОДНО-СОЧЛЕНЕННОЙ ЦЕПИ

Ю. Я. Колбовский

1. Введение

Обычное гауссово распределение абсолютных значений расстояний между концами молекулы полимера

$$W_0(h, N) = 4\pi h^2 \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{1/2} e^{-3h^2/2Nb^2} \quad (1)$$

справедливо только для монодисперсной системы гауссовых клубков. Между тем, реальная система полимерных молекул обладает определенным молекулярно-весовым распределением (Брэслера — Френкеля [1], Шульца [2], Лансинга — Крамера [3] — для нефракционированных полимеров и Гаусса [4] для фракционированных полимеров). Во всех этих случаях распределение (1) абсолютных значений расстояний между концами молекулы полимера не может быть применимо. Таким образом, встает вопрос об учете полидисперсности.

Обозначим через $Q(N)$ нормированную функцию распределения по степени полимеризации N . Тогда функция распределения абсолютных значений расстояний между концами свободно-сочлененной цепи, учитываящая полидисперсность, определится выражением:

$$W(h) = \int_0^\infty Q(N) W_0(h, N) dN. \quad (2)$$

Введем моменты функции $Q(N)$:

$$\bar{N}_k = \int_0^\infty Q(N) N^k dN. \quad (3)$$

Далее мы везде будем сравнивать изучаемую полидисперсную систему с такой монодисперсной, у которой степень полимеризации равна средневесовой степени полимеризации данной полидисперсной системы, т. е. будем сравнивать функцию $W(h)$ и функцию

$$W_0(h, \bar{N}_1) = 4\pi h^2 \left(\frac{3}{2\pi \bar{N}_1 b^2} \right)^{1/2} e^{-3h^2/2\bar{N}_1 b^2}. \quad (4)$$

Здесь b — длина мономерного звена.

Как известно [5], из распределения (4) имеем для монодисперсной системы:

$$h_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2}{3} \bar{N}_1 b^2}, \quad (5)$$

$$\bar{h} = \sqrt{\frac{8}{3\pi} \bar{N}_1 b^2}, \quad (6)$$

$$\bar{h}^2 = \bar{N}_1 b^2. \quad (7)$$

Не уточняя вида молекулярно-весового распределения, можно по общим соображениям получить из (2) и (3) для полидисперской системы гауссовых клубков следующие формулы:

$$\bar{h} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot \bar{N}_{1/2} b, \quad (8)$$

$$\bar{h}^2 = \bar{N}_1 b^2. \quad (9)$$

Таким образом, среднее квадратичное значение расстояния между концами свободно-сочлененной цепи \bar{h}^2 всегда совпадает для сравниваемых моно- и полидисперсных систем. Иначе обстоит дело для наиболее вероятного значения $h_{\text{вер}}$ и среднего арифметического значения \bar{h} , где такого совпадения нет.

Ниже мы рассмотрим функции распределения абсолютных значений расстояний между концами гауссовых клубков для полидисперсных систем с различными конкретными молекулярно-весовыми распределениями.

2. Распределение Бреслера — Френкеля

Распределение Бреслера — Френкеля [1]:

$$Q(N) = p \alpha e^{-\alpha N} + (1-p) \alpha^2 e^{-\alpha N} N \quad (10)$$

справедливо для ряда нефракционированных полимеров, полученных путем радикальной полимеризации в отсутствие вторичных эффектов.

Здесь p — вероятность любого обрыва цепи, кроме рекомбинации, $(1-p)$ — вероятность обрыва путем рекомбинации, α — параметр распределения, связанный со средневесовой степенью полимеризации:

$$\alpha = \frac{2-p}{\bar{N}_1}. \quad (11)$$

Громоздкий расчет (здесь опущенный) приводит к следующему выражению для функции распределения расстояний между концами молекулы полимера:

$$W(h) = \frac{6\alpha}{b^2} h e^{-h \frac{\sqrt{6\alpha}}{b}} \left[p + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{6\alpha}}{b} h (1-p) \right]. \quad (12)$$

Далее получаем, что среднее значение

$$\bar{h} = (3-p) \sqrt{\frac{\bar{N}_1 b^2}{6(2-p)}} \quad (13)$$

зависит от соотношения между рекомбинационным и всеми прочими механизмами обрыва цепной реакции полимеризации и изменяется от $\sqrt{3/4} \bar{N}_1 b^2$ (при $p=0$) до $\sqrt{2/3} \bar{N}_1 b^2$ (при $p=1$). Для наиболее вероятного значения имеем:

$$h_{\text{вер}} = \frac{[(1-2p) + \sqrt{1-2p+2p^2}]}{(1-p)} \cdot \sqrt{\frac{\bar{N}_1 b^2}{6(2-p)}}. \quad (14)$$

При $p=1$ здесь получается неопределенность, вычисление которой приводит к $h_{\text{вер}} = \sqrt{\bar{N}_1 b^2}/6$. Таким образом, $h_{\text{вер}}$ изменяется от $\sqrt{\bar{N}_1 b^2}/6$ (при $p=1$) до $\sqrt{\bar{N}_1 b^2}/3$ (при $p=0$).

3. Распределение Шульца

Распределение Шульца

$$Q(N) = \frac{\left(\frac{\beta+2}{N_1}\right)^{\beta+2}}{\Gamma(\beta+2)} N^{\beta+1} e^{-(\beta+2)N/\bar{N}_1} \quad (15)$$

часто применяется в качестве нормированной функции распределения по степени полимеризации. Здесь β — параметр распределения, причем $-1 \leq \beta < \infty$.

Если положим

$$\omega = \frac{1}{b} \sqrt{\frac{6(\beta+2)}{N_1}}, \quad (16)$$

то для функции $W(h)$ можно получить

$$W(h) = \frac{\omega^{\beta+1/2} h^{\beta+5/2}}{2^{\beta+1/2} \pi^{1/2} \Gamma(\beta+2)} \cdot K_{\beta+1/2}(h\omega). \quad (17)$$

Здесь $K_{\beta+1/2}(h\omega)$ так называемая цилиндрическая функция мнимого аргумента или видоизмененная функция Бесселя второго рода [6]. Она обладает тем свойством, что имеет нуль при $h\omega \rightarrow \infty$.

Исходя из того, что [6]:

$$\int_0^\infty K_p(x) x^{q-1} dx = 2^{q-2} \Gamma\left(\frac{q-p}{2}\right) \Gamma\left(\frac{q+p}{2}\right), \quad (18)$$

получаем

$$\bar{h} = \sqrt{\frac{8}{3\pi} \frac{b^2 \bar{N}_1}{\beta+2}} \cdot \frac{\Gamma(\beta+2,5)}{\Gamma(\beta+2)}; \quad (19)$$

\bar{h} изменяется от $\sqrt[2]{\frac{8}{3\pi} b^2 \bar{N}_1}$ (при $\beta = -1$) до $\sqrt{\frac{8}{3\pi} b^2 \bar{N}_1}$ (при $\beta \rightarrow \infty$).

Нахождение $h_{\text{вер}}$ сводится к решению уравнения

$$(\beta + 5/2) K_{\beta+1/2}(x) + x \frac{dK_{\beta+1/2}(x)}{dx} = 0, \quad (20)$$

где $x = h\omega$. Воспользовавшись тем, что

$$x \frac{dK_{\beta+1/2}(x)}{dx} = -\left(\beta + \frac{1}{2}\right) K_{\beta+1/2}(x) - x K_{\beta-1/2}(x), \quad (21)$$

мы приведем уравнение (20) к виду:

$$2K_{\beta+1/2}(x) - x K_{\beta-1/2}(x) = 0. \quad (22)$$

Единственный корень этого функционального уравнения $x = 2$ можно получить, основываясь на том, что $K_p = K_{-p}$. Следовательно,

$$h_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\bar{N}_1 b^2}{\beta+2}}. \quad (23)$$

4. Распределение Лансинга—Крамера

Распределение Лансинга — Крамера записывается в виде

$$Q(N) = \frac{e^{\beta^2/2}}{\beta \sqrt{\pi \cdot \bar{N}_1}} \exp \left\{ -\left(\frac{1}{\beta} \ln \frac{N}{N_0} \right)^2 \right\}. \quad (24)$$

Здесь

$$N_0 = \bar{N}_1 e^{-\gamma_e \beta}, \quad 0 < \beta < \infty.$$

В данном случае задача сводится к так называемой функции последействия, иногда применяемой при решении некоторых электротехнических задач [7]. Функция последействия может быть представлена как определенный интеграл:

$$f(p, q) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2 z^2 - z - p e^{-z}} dz. \quad (25)$$

Графики и таблицы этой функции даны в [7]. Для $W(h)$ получаем:

$$W(h) = \frac{4h^2}{\beta\pi} \left(\frac{3}{2b^2 N_1} \right)^{3/2} \cdot f \left(\frac{3h^2 e^{\beta/4}}{2b^2 N_1}, \frac{1}{\beta} \right) e^{1/(16\beta^2)}; \quad (26)$$

отсюда

$$\bar{h} = e^{-(\beta/4)^2} \sqrt{\frac{8}{3\pi} b^2 N_1}. \quad (27)$$

Выводы

Получены функции распределения абсолютных значений расстояний между концами свободно-сочлененной полимерной цепи для полидисперсных систем.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
11 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 25, 2163, 1955.
2. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физ., 29, 1117, 1959.
3. К. Е. Van Holde, J. W. Williams, J. Polymer Sci., 11, 243, 1953.
4. С. Я. Френкель, Усп. физ. наук, 53, 161, 1954.
5. В. М. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
6. Э. Грей, Г. Б. Матьюз, Функции Бесселя и их применение в физике и механике, ИЛ, 1953.
7. Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций с формулами и кривыми, Гостехиздат, 1948.

THE EFFECT OF POLYDISPERSITY ON THE END TO END DISTRIBUTION FUNCTION OF FREE-ROTATING CHAINS

Yu. Ya. Kolbovskii

Summary

Distribution functions have been obtained for the absolute values of the end to end distances of free-rotating chains in the case of polydisperse systems. Non-fractionated polymers have been considered as the polydisperse systems (Bresler — Frenkel, Schultz and Lansing — Cramer distributions).