

УДК 678.01:53+678.675

**О СРАВНЕНИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО И ТЕОРЕТИЧЕСКОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСАМ
ДЛЯ ПОЛИ- ϵ -КАПРОАМИДА**

A. E. Файнерман, B. M. Полякова

В ряде работ (например [1—4]) по исследованию молекулярновесового распределения полиамидов производилось сопоставление экспериментальных результатов с теоретическими функциями распределения [5, 6]. Однако нам не известна ни одна работа, где бы такое сопоставление было проведено количественно. Очевидно, это связано с трудностями количественного сравнения результатов, изображенных в виде кривых интегрального или дифференциального распределения. В этой связи представляет интерес исследование [7], в котором обсуждается возможность изображения теоретических кривых распределения поликонденсационных полимеров в виде прямых линий методом Тунга [8].

Анализируя упомянутую выше работу [7], следует отметить, что если вывод авторов о неприменимости метода спрямления Тунга к распределению Корпака не вызывает сомнения, то возможность использования этого метода для распределения Флори требует уточнения.

Эмпирическое уравнение, предложенное Тунгом, имеет вид:

$$I(x) = 1 - e^{-ax^b} \quad (1a)$$

или

$$\ln \ln \frac{1}{1 - I(x)} = \ln a + b \ln x, \quad (16)$$

где x — степень полимеризации; $I(x)$ — интегральный вес фракций; a, b — эмпирические константы.

Распределение Флори в интегральном виде выражается уравнением:

$$I(x) = \int_0^x \pi_x dx = \frac{(1-p)^2 p^{x-1} (x \ln p - 1)}{\ln^2 p} - \frac{(1-p)^2}{p \ln^2 p}, \quad (2)$$

где p — степень завершенности реакции, π_x — вес фракции.

Сравнивая уравнения (1) и (2), авторы находят константы a и b , однако численные величины, без которых невозможно сравнение экспериментальных результатов с теорией, не приводятся. Кроме того, постоянство величины b , необходимое для спрямления функции Флори, доказывается лишь для узкого интервала x , близких к x_{\max} .

Ниже приводится подробное исследование возможности спрямления функции Флори при помощи уравнения Тунга.

Найдем интегральное распределение Флори:

$$I_x = \sum_x (1-p)^2 x p^{x-1} = (1-p)^2 \frac{\partial}{\partial p} \sum_x p^x = 1 - p^x (x - xp + 1). \quad (3)$$

Этот путь нахождения $I(x)$ предпочтительнее интегрирования по уравнению (2), так как, во-первых, полученнное выражение пригодно для любых p (в том числе и малых) и, во-вторых, оно удобнее для расчета. Сравнив (3) и (1a), получим:

$$p^x(x - xp + 1) = e^{-ax^b} \quad (4a)$$

или в логарифмическом виде:

$$x \ln p + \ln(x - xp + 1) = -ax^b. \quad (4b)$$

Величину a находим из уравнения (4b) при $x = 1$

$$a = -\ln p - \ln(2 - p). \quad (5)$$

Рис. 1. Зависимость констант a (1) и b (2) от \bar{x}_n

Результаты расчетов представлены на рис. 1, 2. Для удобства графического изображения на оси абсцисс рис. 2 отложены величины x / x_{max} (по Флори $x_{max} = -1 / \ln p$). Сложная зависимость констант уравнения Тунга от x и p , иллюстрируемая рис. 1, 2, не позволяет дать им какое-либо теоретическое обоснование на основе представлений Флори.

Отметим все же, что в области среднечисленной степени полимеризации \bar{x}_n (по Флори $\bar{x}_n = 1 / (1 - p)$), характерной для промышленного гидролитического поли- ϵ -капронамида ($\bar{x}_n = 80 \div 150$), изменение b весьма незначительно.

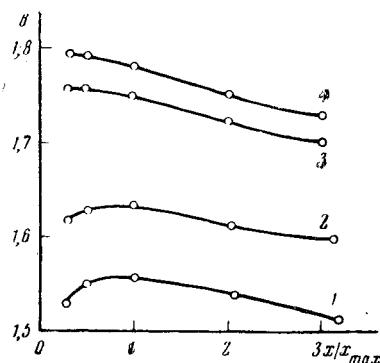


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы b от x и p :

1 — $p = 0,9$; 2 — $0,95$; 3 — $0,99$; 4 — $0,995$

Рис. 3. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) прямые, построенные методом Тунга, для $p = 0,99$:
1: $b = 1,72$; $\ln a = -9,2$; 2: $b = 1,9$; $\ln a = -10$

Построение распределения Флори в координатах Тунга (рис. 3, кривая 1) показало, что точки действительно не укладываются на прямую, хотя отклонение от линейной зависимости невелико (среднеарифметическое отклонение составляет 0,005). Полученные величины a и b соответствуют рассчитанным (рис. 1), что подтверждает допустимость предположения о независимости a от x . Это обстоятельство дает возможность использовать формулу Тунга (уравнение (1)) для молекулярновесовых распределений, подчиняющихся уравнению Флори (уравнение (3)).

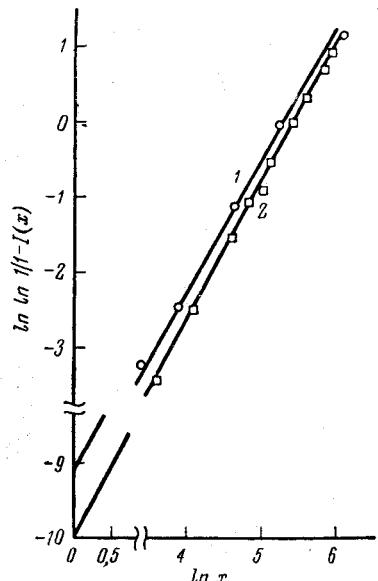


Рис. 3

Как видно из рис. 3, из-за большой протяженности экстраполяции по-грешность в определении величины a очень велика (изменение b на 0,01 изменяет $\ln a$ на 0,05). Вследствие того, что отклонение экспериментальных точек от прямолинейной зависимости, безусловно, превышает расчетное, эта погрешность резко возрастает. Поэтому трудно ожидать хорошего совпадения теоретической и экспериментальных величин a , и основным параметром, характеризующим распределение, следует считать тангенс угла наклона прямой b .

Исследование большого числа образцов поли- ϵ -капропамида, произведенное методом диффузионного высыпания [9], показало, что экспериментальные результаты, как это видно из рис. 3 (кривая 2), удовлетворяют уравнению Тунга, причем величина b для равновесного полимера равна $2,0 \pm 0,1$.

Отметим, что приблизительно на ту же величину указывает Зиппель [10], анализируя работы по исследованию молекулярновесового распределения поликонденсационных полимеров.

Несколько более высокое значение b , по сравнению с таковым для функции Флори ($b = 1,7$ при $p = 0,99$), можно объяснить неизбежным сужением распределения*, которое находят методами, основанными на зависимости растворимости от молекулярного веса полимера.

Экспериментальные величины $\ln a$ лежат в интервале от -8 до -10 , т. е. в области теоретически ожидаемых значений.

Выводы

1. Проведено сравнение уравнения Флори для молекулярновесового распределения поликонденсационных полимеров с эмпирическим уравнением Тунга. Показано, что хотя теоретическое обоснование эмпирических констант уравнения Тунга в рамках теории Флори невозможно, спрямление функции Флори по методу Тунга вполне допустимо.

2. Показано, что усредненный наклон прямой, полученной по методу Тунга для распределения Флори, приблизительно соответствует наклону прямых, построенных тем же методом для распределения поли- ϵ -капропамида, измеренного путем диффузионного высыпания.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН СССР
ЛИТЕРАТУРА

1. G. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 638, 1947.
2. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1948, 412.
3. W. Grivel, H. Lückert, J. Polymer Sci., **30**, 399, 1958.
4. Г. И. Кудрявцев, Н. Д. Каторжнов, А. Д. Круткова, Хим. волокна, 1959, № 3, 16.
5. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1877, 1936.
6. В. В. Коршак, Faserforsch. und Textiltechn., **6**, 41, 1955.
7. L. Utracki, E. Turaska, J. Polymer Sci., **60**, 1, 1962.
8. L. H. Tung, J. Polymer Sci., **20**, 495, 1956.
9. М. М. Полякова, А. Е. Файнерман, Р. В. Войцеховский, Высокомолек. соед., **6**, 432, 1964.
10. A. Sipperl, E. Neim, J. Polymer Sci., **54**, 83, 1961.

Поступила в редакцию
11 III 1965

COMPARISON OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTIONS FOR POLY- ϵ -CAPROAMIDE

A. E. Fainerman, V. M. Polyakova

Summary

Flory's equation for molecular-weight distribution of polycondensation polymers was compared with the empirical Tung's equation. It was shown that although the theoretical basis of the empirical constants in Tung's equation is missing the straight line presentation of Flory's function according to Tung's method is possible. The average slope of the curve obtained on Tung's treatment of Flory's distribution function approximately corresponds to the slope of the lines drawn by the same method for polycaproamide distribution measured with the diffusion salt separation.

* Нетрудно показать, что с увеличением значения b ширина распределения уменьшается.