

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1968

Том (A) X

№ 5

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 678.01:53

О СПОСОБЕ СПРЯМЛЕНИЯ НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОГО  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛОРИ

A. E. Файнерман, B. M. Полякова

При интерпретации результатов фракционирования известным преимуществом обладает представление этих данных в виде прямолинейной зависимости, для чего предложен ряд способов [1—5]. В недавней работе [6] авторы, основываясь на предположении, что молекулы полимера при поликонденсации заканчивают свой рост по схеме реакции первого порядка, т. е. что число закончивших рост молекул задается выражением

$$z = z_0 e^{-\alpha(x-1)}, \quad (1)$$

где  $z_0$  — начальное число растущих цепей,  $x$  — степень полимеризации,  $\alpha$  — константа, получили соотношение вида

$$\ln \left( \ln \frac{N_0}{N'} \right) = 2 \ln \alpha - \ln 2 + 2 \ln (x-1), \quad (2)$$

где  $N_0$  — начальное количество мономера,  $N'$  — количество мономера, вступившего в реакцию.

Способ отыскания константы  $\alpha$  для спрямления распределения, а также необходимость применения двойного логарифмирования кажутся нам неудобными и трудоемкими. Ниже мы попытаемся показать, что имеется весьма простой и удобный путь представления в виде прямых линий фракционного состава полимеров, подчиняющихся распределению Флори [7].

По Флори число  $x$ -мерных молекул задается уравнением

$$N_x = N_0 (1-p)^2 p^{x-1}. \quad (3)$$

Здесь  $p$  — степень завершенности реакции, определяемая как  $p = (N_0 - N) / N_0$ , где  $N_0$  — начальное число растущих цепей или общее число функциональных групп одного вида,  $N$  — число непрореагировавших функциональных групп. Сравнение выражений (1) и (3) показывает их идентичность (для распределения Флори должен осуществляться квазимономолекулярный обрыв растущих цепочек [8]), и в дальнейшем мы будем опираться на выводы Флори.

Согласно Флори мольная доля фракции  $\lambda_x$  со степенью полимеризации  $x$  выражается уравнением

$$\lambda_x = (1-p)p^{x-1}.$$

Определим интегральную числовую долю фракций  $\Lambda_x$  со степенью полимеризации от 1 до  $x$

$$\Lambda_x = \sum_{1}^x \lambda_x = (1-p) \sum_{1}^x p^{x-1} = (1-p) \frac{1-p^x}{1-p} = 1 - p^x. \quad (4)$$

Отсюда следует возможность представления интегрального числового распределения в виде прямой линии

$$\lg(1 - \Lambda_x) = x \lg p. \quad (5)$$

Как видно [7], изображение фракционного состава при помощи уравнения (5) позволяет найти ряд характеристик полимера: среднечисленный молекулярный вес  $\bar{M}_n$ , средневесовой молекулярный вес  $\bar{M}_w$  и т. п.

Обычно в результате фракционирования получают значения весовых долей фракций. Поэтому ниже приведен способ пересчета упомянутых величин в мольные доли. Как известно, весовая доля фракции  $W_x$  связана с весом фракций  $w_x$  соотно-

шением вида:

$$W_x = \frac{w_x}{\sum w_x} \cdot \quad (6)$$

Разделим почленно уравнение (6) на молекулярный вес фракции  $M_x$ . Зная, что  $w_x = n_x M_x$  ( $n_x$  — число молекул вида  $x$ ), получим:

$$W_x/M_x = \frac{n_x}{\sum w_x} = \frac{n_x/\sum n_x}{\sum w_x/\sum n_x} = \frac{\lambda_x}{\sum w_x/\sum n_x}. \quad (7)$$

Выражение, стоящее в правой части уравнения (7), отличается от мольной доли на постоянный множитель. Найти его можно следующим образом:  $\sum (W_x/M_x) = k \sum \lambda_x$ , но так как  $\sum \lambda_x = 1$ , то  $k = \sum (W_x/M_x)$ . Отметим, что если данный метод фракционирования охватывает всю область молекулярных весов, то  $\sum w_x/\sum n_x = \sum n_x M_x / \sum n_x = \bar{M}_n$ , т. е.  $k = 1/\bar{M}_n$  (см. также [8], стр. 24).

Однако некоторые методы фракционирования (например, турбидиметрическое титрование) часто не дают возможность определить низкомолекулярные фракции полимера. Покажем, как в таком случае видоизменяются формулы (4, 5). Пусть имеется полимер с мольными долями фракций  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k, \lambda_{k+1}, \dots, \lambda_x$ , причем мольные доли от  $\lambda_1$  до  $\lambda_k$  неопределяемы. Тогда мольные доли определяемых фракций  $\lambda_{k+1}, \lambda_{k+2}, \dots, \lambda_x$  выражаются

$$\lambda'_{k+1} = \lambda_{k+1} \left/ \sum_{k+1}^x \lambda_x \right. = \lambda_{k+1} \left/ \left( 1 - \sum_1^k \lambda_x \right) \right..$$

Чтобы иметь возможность подставить эту величину в (4), выполним следующие преобразования:

$$1 - \Lambda'_x = 1 - \sum_{k+1}^x \lambda'_x = 1 - \frac{\sum_{k+1}^x \lambda_x}{1 - \sum_1^k \lambda_x} = \frac{1 - \sum_1^k \lambda_x - \sum_{k+1}^x \lambda_x}{1 - \sum_1^k \lambda_x} = \frac{1 - \Lambda_x}{1 - \Lambda_k}.$$

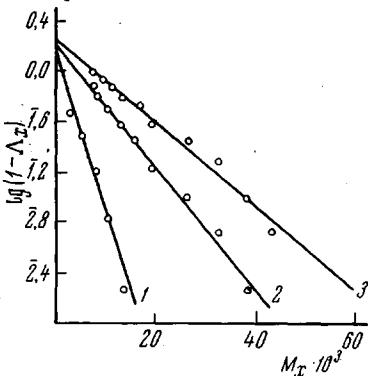
Теперь, используя (4), получим  $1 - \Lambda'_x = p^x / p^{x_k}$  или

$$\lg(1 - \Lambda_x) = (x - x_k) \lg p.$$

Отсюда непосредственно следует способ нахождения максимальной степени полимеризации неопределенной части полимера  $x_k$ :  $x_k$  — значение  $x$ , при котором  $\lg(1 - \Lambda_x)$  становится равным 0.

Таблица 1  
Расчет экспериментальных данных

$100W_x$	$M_x$	$\frac{W_x}{M_x} \cdot 10^4$	$\frac{100W_x}{M_x} / \Sigma$	$\frac{W_x}{M_x}$	$100\Lambda_x$	$100(1 - \Lambda_x)$	$\lg(1 - \Lambda_x)$
6	44100	1,36	1,79	99,99	—	—	—
10	39000	2,56	3,37	98,20	1,80	2,2553	2,2553
11	33000	3,33	4,39	94,83	5,17	2,7135	2,7135
14	26200	5,34	7,03	90,44	9,56	2,9805	2,9805
16	19500	8,21	10,81	83,41	16,59	1,2198	1,2198
11	15900	6,92	9,11	72,60	27,40	1,4378	1,4378
11	13100	8,40	11,06	63,49	36,51	1,5624	1,5624
11	10400	10,58	13,93	53,43	47,57	1,6773	1,6773
8,5	8500	10,00	13,17	38,50	61,50	1,7896	1,7896
1,5	7800	1,92	25,33	25,33	74,67	1,8731	1,8731



Фракционный состав трех образцов поливинилового спирта, представленный в виде прямых при  $\eta_{sp}/\eta_0 = 1$ , равном:

1 — 1,62; 2 — 1,79; 3 — 2,20. Измерения относительной вязкости проводили в концентрированной  $H_2SO_4$  при  $20^\circ$  для 1%-ного раствора полимера

Таблица 2  
Некоторые характеристики  
фракционированных образцов  
поли- $\epsilon$ -капронамида

$p$	$M_k$	$\overline{M}_n = \frac{M_0}{1-p}^*$	$\overline{M}_w = M_n(1+p)$
0,967	1500	3400	6700
0,988	4500	9400	18 700
0,992	7500	14 100	28 100

\*  $M_0$  — молекулярный вес элементарного звена.

формулам Флори  $\overline{M}_n$  и  $\overline{M}_w$  приведены в табл. 2.

Таким образом, предлагаемый способ дает возможность легко и просто представлять данные фракционирования полимеров, подчиняющихся распределению Флори, в виде прямой линии.

В табл. 4 приведен пример расчета вышеописанным способом экспериментальных данных, полученных методом диффузионного высыпывания для поли- $\epsilon$ -капронамида [9]. Найденные таким образом величины использованы для построения графиков (рисунок), причем уравнения прямых рассчитаны методом наименьших квадратов. Как видно из рисунка, экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на прямую линию. Даже в худшем случае (кривая 3) погрешность определения наклона составляет 3,5%, свободного члена — 1%.

Определенные из графика величины  $p$  и  $M_k$  (молекулярный вес неопределенных фракций), а также рассчитанные по фор-

### Выходы

Предложен простой и удобный способ графического выражения наиболее вероятного распределения Флори. В основе пересчета лежит уравнение, связывающее интегральную мольную долю фракций  $\Lambda_x$  со степенью полимеризации  $x$  и со степенью завершенности реакции  $p$ . Данный способ использован для представления в виде прямолинейной зависимости экспериментальных результатов, полученных при фракционировании поли- $\epsilon$ -капронамида методом диффузионного высыпывания.

Институт химии  
высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
10 II 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. D. Lansing, E. O. Kraemer, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 1369, 1935.
2. R. F. Boyer, Industr. Engng Chem. Anal. Ed., **18**, 432, 1946.
3. L. H. Tung, J. Polymer Sci., **20**, 495, 1956.
4. H. Wesslau, Makromolek. Chem., **20**, 111, 1956.
5. A. E. Файнерман, В. М. Полякова, Высокомолек. соед., **8**, 419, 1966.
6. A. Sippel, K. Albien, Kolloid-Z. und Z. für Polymer, **204**, 16, 1965.
7. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1877, 1936.
8. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965, стр. 42.
9. В. М. Полякова, А. Е. Файнерман, Р. В. Войцеховский, Высокомолек. соед., **6**, 432, 1964.

### ABOUT METHOD OF LINEARIZATION OF THE MOST PROBABLE FLORY'S DISTRIBUTION

*A. E. Fainerman, V. M. Polyakova*

#### Summary

Simple and convenient method of linearization of the most probable Flory's distribution based on recalculation of equation relating integral molar share of fractions  $\Lambda_x$  to degree of polymerization  $x$  and extent of the reaction  $p$  has been proposed. The method has been used for representation of experimental results of fractionation of poly- $\epsilon$ -caproamide by diffusion salting.