

УДК 678.01:(53+54)

**МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ И РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ**

А. А. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян

В 1930 г. Флори [1] выдвинул принцип независимости реакционной способности концевой или любой другой группы полимерной молекулы от ее длины. Равновесное молекулярновесовое распределение (МВР) полимера, т. е. распределение, соответствующее минимуму свободной энергии системы, тесно связано с зависимостью реакционной способности макромолекул от длины. Так, Флори на основании предложенного им принципа показал, что равновесным является экспоненциальное распределение

$$N_j = \frac{N}{P_n} \cdot \exp(-j/P_n), \quad \text{где } P_n \text{ — среднечисловая степень полимеризации.}$$

Можно показать, что необходимым и достаточным условием, чтобы равновесное распределение было экспоненциальным, является независимость отношения констант скорости роста и деполимеризации или межцепного обмена от длины макромолекулы. С термодинамической точки зрения это же условие можно сформулировать следующим образом: мономерные звенья в полимерных молекулах различной длины должны быть энергетически равноценны. До сих пор более строгому теоретическому анализу этот вопрос не подвергался, несмотря на то что существует большой и противоречивый экспериментальный материал по МВР полимеров, образующихся при равновесной поликонденсации и пр. В задачу данной статьи не входил детальный анализ экспериментальных данных, а лишь попытка более или менее строгого теоретического рассмотрения этого вопроса для растворов полимеров. Следует сказать, что уже при первом качественном рассмотрении тезиса об энергетической равноценности мономерных единиц в полимерных молекулах разной длины он кажется выполнимым только для полимера в блоке или концентрированного раствора полимера. Именно в этих условиях концентрация мономерных звеньев или сегментов во всем объеме постоянна и не зависит от того, макромолекуле какой длины данное звено или сегмент принадлежит. Поэтому и энергия взаимодействия данного сегмента с другими сегментами и молекулами растворителя постоянна в этом же смысле. Эти условия оказываются невыполнимыми для разбавленных растворов полимеров, где концентрация сегментов не постоянна по объему и зависит от длины макромолекулы, поскольку размер и плотность клубка зависят от длины полимерной молекулы. Рассмотрим этот вопрос более подробно, используя решетчатую модель раствора полимера.

Концентрированный раствор полимера и полимер в блоке. Как показал Флори [2], энтропия раствора полидисперсного образца полимера, согласно решетчатой модели, равна

$$S = -k \left\{ n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + \sum Z_j N_j} \right) + \sum N_j \ln \left(\frac{N_j}{n_1 + \sum Z_j N_j} \right) \right\} -$$

$$-\Sigma(Z_j - 1)N_j \ln \frac{v-1}{e} + N \ln \sigma \Big\}, \quad (1)$$

где k — константа Больцмана, n_i , N_j — количество молекул растворителя и макромолекул со степенью полимеризации j , Z_j — количество сегментов в макромолекуле со степенью полимеризации j ; v и σ — параметры решетки.

Так как в этом случае энталпия не зависит от МВР, а определяется лишь суммарной концентрацией сегментов в растворе, для нахождения равновесного МВР можно искать экстремум энтропии, а не всей свободной энергии. Используя метод Лагранжа при условиях постоянства количеств полимерных молекул ($\Sigma N_j = N = \text{const}$) и сегментов ($\Sigma Z_j N_j = Z_0 = \text{const}$), находим равновесное МВР:

$$N_j = aN \exp(-\alpha Z_j) = \frac{N}{P_n} \cdot \exp(-j/P_n). \quad (2)$$

Таким образом, при постоянной концентрации сегментов по объему (условие, при котором выведено уравнение (1)) равновесным является экспоненциальное распределение. Вообще, уравнение (1) справедливо для жидкого полимера (при $n_i = 0$), т. е. в случае, когда звено в макромолекуле имеет несколько возможных конформаций. Однако экспоненциальное распределение оказывается равновесным и для кристаллического полимера. Действительно, в этом случае энтропия системы (с точки зрения решетчатой модели) равна $S = k \ln \frac{N!}{\prod N_j!}$ (под знаком логарифма — число способов последовательного размещения N макромолекул, из которых все N_j молекул данной длины j одинаковы). Метод Лагранжа и в этом случае приводит к экспоненциальному распределению.

Разбавленные растворы. Рассмотрим сначала сильно разбавленные растворы полимеров, в которых можно пренебречь взаимодействием различных макромолекул друг с другом. Уравнение (1) справедливо при условии постоянства концентрации сегментов в объеме. Для разбавленных растворов это условие заведомо не выполняется. Однако для небольших объемов внутри макромолекулы, где можно пренебречь изменением плотности сегментов, пользуются [3] следующим выражением для свободной энергии смешения полимерных сегментов с растворителем:

$$\delta(\Delta F_{cj}) = kT[\delta n_1 \cdot \ln(1 - v_{2j}) + \mu \delta n_1 \cdot v_{2j}]. \quad (3)$$

При малых v_{2j} выражение (3) приводится к виду

$$\delta(\Delta F_{cj}) = kT \left[\mu \delta n_1 v_{2j} - \delta n_1 v_{2j} - \delta n_1 \frac{v_{2j}^2}{2} \right], \quad (4)$$

где δn_1 — количество молекул растворителя, v_{2j} — объемная доля полимерных сегментов в небольшом объеме внутри макромолекулы, μ — параметр Флори — Хаггинаса.

Используя выражение для плотности сегментов

$$v_{2j} = v_s Z_j \left(\frac{9}{a^2 Z_j a^2 \pi} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{r}{a^2 Z_j a^2} \right)$$

(v_s — молекулярный объем сегмента, Z_j — число сегментов в молекуле, a — эффективная длина сегмента, r — степень набухания клубка, r — расстояние от центра клубка до объема v_{2j}) и интегрируя (4) по всему объему, как это сделано, например в [3], получим выражение для свободной энергии смешения сегментов полимерной молекулы длиной j с растворителем

$$\Delta F_{cj} = kT \left[\frac{v_s}{v_1} (\mu - 1) Z_j - \frac{v_s^2}{v, a^3} \left(\frac{9}{2\pi} \right)^{1/2} \left(\mu - \frac{1}{2} \right) \frac{Z_j^{1/2}}{a^3} \right],$$

где v_1 — молекулярный объем растворителя. Для вычисления полной свободной энергии молекулы в растворе необходимо еще учесть изменение конфигурационной энтропии при набухании клубка [3]

$$\Delta F_{kj} = kT \left[\frac{3}{2}(a^2 - 1) - \ln a^3 \right]$$

Учитывая также связь между степенью набухания a и длиной макромолекулы [3]

$$a^5 - a^3 = -\frac{v_s^2}{v_1 a^3} \left(\frac{9}{2\pi} \right)^{3/2} \left(\mu - \frac{1}{2} \right) Z_j^{1/2},$$

имеем

$$\Delta F_j = kT \left[\frac{v_s}{v_1} (\mu - 1) Z_j + \frac{5}{2}(a^2 - 1) - \ln a^3 \right],$$

где a — равновесная степень набухания макромолекулы длиной j .

Такой расчет предполагает, что все полимерные молекулы находятся в равновесном состоянии и не учитывает отклонений от равновесной степени набухания. Свободная энергия равна

$$\Delta F_j = -kT \ln \int_0^\infty e^{-(\Delta F_{cj}(\alpha) + \Delta F_{kj}(\alpha))/kT} d\alpha.$$

Однако численный расчет показывает, что учет флуктуаций мало изменяет величину свободной энергии (<5%).

Свободная энергия полимерной молекулы, кроме того, включает член, пропорциональный длине молекулы, обусловленный свободной энергией каждого звена (jF_{3B}), и постоянную, не зависящую от длины, часть, определяющуюся концевыми эффектами (F_k)

$$F_j = jF_{3B} + F_k + \Delta F_j.$$

Для нахождения равновесного МВР необходимо записать выражение для свободной энергии всего раствора полимера, которое без учета взаимодействия между макромолекулами имеет вид

$$F = \sum N_j F_j + kT \ln (\Pi N_j!) \approx \sum N_j F_j + kT \sum N_j \ln N_j.$$

Находим минимум F методом Лагранжа при условиях

$$\sum Z_j N_j = Z_0 = \text{const}, \quad \sum N_j = N = \text{const}, \quad (5)$$

где N — общее количество полимерных молекул, а Z_0 — общее количество сегментов в растворе.

Получаем выражение для МВР, соответствующего минимуму F :

$$N_j = A_1 \exp \left(-\frac{5}{2} a^2 + \ln a^3 + \gamma' Z_j \right) = A \exp \left(-\frac{5}{2} a^2 + \ln a^3 - \gamma j \right). \quad (6)$$

Коэффициенты A и γ могут быть найдены из условий (5).

Заметим, что в идеальном растворителе (при $T = \theta$) $a \equiv 1$ независимо от молекулярного веса, и распределение становится экспоненциальным; в неидеальных растворителях степень набухания зависит от длины макромолекулы и распределение имеет более сложный вид. Причем отклонение от экспоненциального МВР определяется нелинейной по j частью свободной энергии полимерной молекулы. Зная в каждом конкретном случае связь между a и молекулярным весом, можно найти равновесное МВР, вид которого, следовательно, зависит от растворителя. На рис. 1 приведено вычисленное по формуле (6) равновесное МВР для системы полистирол — бензол при 20° ($a = 0,492 M^{0,086}$ [4]) и для сравнения — экспоненциальное

МВР с тем же среднечисленным молекулярным весом. Равновесное МВР в хорошем растворителе шире экспоненциального ($M_w/M_n > 2$). Для той же системы на рис. 2 приведены зависимости среднечислового и средневесового молекулярных весов от параметра γ .

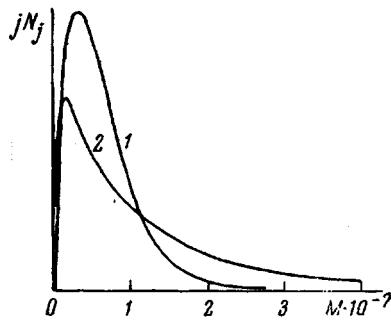


Рис. 1. Кривые весовой функции экспоненциального (1) и равновесного (2) МВР для системы полистирол — бензол (по уравнению 6) $M_n = 3 \cdot 10^6$

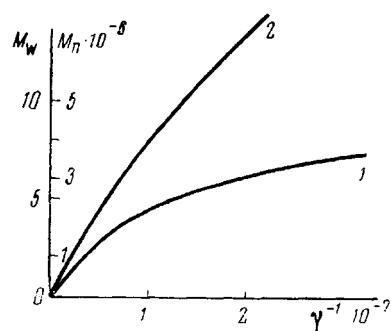


Рис. 2. Зависимость среднечислового (1) и средневесового (2) молекулярных весов от параметра γ

Выражение для равновесного МВР можно уточнить, если использовать для свободной энергии смешения полимерных сегментов с растворителем разложение в ряд по степеням v_2 [5]

$$\delta(\Delta F_{cj}) = kT \left[\delta n_1 \ln(1 - v_2) \right] + \delta n_1 \frac{v_2}{1 - v_2} \left[\kappa_0 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\kappa_i}{i} v_2^i \right]$$

Проведя преобразования, аналогичные проделанным при выводе (6), получим окончательно следующее выражение для равновесного МВР:

$$N_j = A \cdot \exp \left\{ -\frac{\pi^{3/2}}{v_1} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \theta_i v_s^i \left(\frac{Z_j}{\pi^{3/2}} \right)^i \left(\frac{9}{a^2 a^2 Z_j} \right)^{\frac{3(i-1)}{2}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left[\frac{1}{i^{3/2}} - \frac{1}{(i+1)^{3/2}} \cdot \frac{Z_j}{\pi^{3/2}} \cdot \left(\frac{9}{a^2 a^2 Z_j} \right)^{3/2} \right] \right) - \frac{3}{2} \alpha^2 + \ln \alpha^3 - \gamma j \right\},$$

где

$$\theta_i = \begin{cases} \left(\kappa_0 - \frac{1}{i} - \sum_{k=1}^{i-1} \frac{\kappa_k}{k} \right) & \text{при } i \geq 2 \\ \kappa_0 - 1 & \text{при } i = 1 \end{cases}$$

Исследования выражения для свободной энергии, условий (5) и распределения (6) приводят к следующему выводу. При уменьшении величины γ увеличивается средневесовой и среднечисловой молекулярные веса (рис. 2). Однако при увеличении $1/\gamma$ до бесконечности молекулярные веса ограничены и стремятся к некоторым предельным значениям. Величина критического молекулярного веса вычисляется по уравнению (6) при $\gamma = 0$.

Для системы полистирол — бензол $M_n^{\text{крит}} = 10^7$; $M_w^{\text{крит}} = 1,7 \cdot 10^8$. Отрицательным значениям γ не соответствует никакое решение, удовлетворяющее условиям (5), так как $\sum N_j$ и $\sum jN_j$ при этом расходятся. Таким образом, не при всех условиях свободная энергия системы имеет

условный минимум, т. е. при молекулярных весах выше критических для данной системы (величина критического молекулярного веса определяется зависимостью α от M) не существует равновесного состояния системы. Для анализа поведения системы при закритических начальных условиях ограничим число переменных, т. е. предположим, что полимерные молекулы не могут быть длиннее некоторой величины $i_{\text{пред}}$. Тогда свободная энергия будет иметь условный минимум для распределения (6) при $\gamma < 0$. При этом существенная часть массы полимера будет сосредоточена в макромолекулах длиной $j_{\text{пред}}$. Это означает, что в закритической системе будет происходить непрерывное увеличение длинных молекул за счет уменьшения коротких.

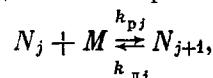
Полученный результат может быть следствием неточности решетчатой модели раствора полимера и требует экспериментальной проверки. Учет следующих членов разложения свободной энергии по v_{2j} не меняет качественной картины.

Таким образом, уже на основании расчета при помощи приближенной решетчатой модели раствора полимера можно сделать вывод о существенном влиянии растворителя на равновесное МВР полимера и о необходимости более точных расчетов равновесных МВР как в очень разбавленных, так и в более концентрированных растворах полимеров.

Реакционная способность макромолекул в разбавленных растворах. Полученные выше результаты свидетельствуют о том, что константы скорости реакций полимерных молекул зависят от длины макромолекулы. Сделав какие-либо предположения о связи кинетических параметров процесса с изменением свободной энергии, можно найти зависимость константы скорости данной реакции от молекулярного веса полимерной молекулы, принимающей участие в реакции.

Рассмотрим два типа реакций, осуществляющих равновесие в полимерной системе: 1) полимеризация — деполимеризация и 2) разрыв — рекомбинация.

1. Здесь в силу принципа детального равновесия для каждой пары макромолекул N_j и N_{j+1} осуществляется равновесие по схеме



где k_{pj} , k_{dj} — константы скорости роста и деполимеризации макромолекулы со степенью полимеризации j и $j + 1$ соответственно.

Зная равновесное МВР, можно найти отношение $\frac{k_{pj}}{k_{dj}}[M]_p = \frac{N_{j+1}}{N_j}$.

Равновесная концентрация мономера * одинакова для всех полимерных молекул и, следовательно, зависимость отношения k_{pj}/k_{dj} от длины макромолекулы определяется отношением N_{j+1}/N_j .

Предполагая, что изменение констант скорости роста с длиной молекулы связано с соответствующим изменением свободной энергии соотношением Бренстеда — Поляни — Семенова ($\Delta \ln k = \xi \Delta(\Delta F)$), находим зависимость константы скорости роста цепи от молекулярного веса полимерной молекулы

$$\ln \frac{k_{pj}}{k_{p\infty}} = -\xi \left(5a - \frac{3}{a} \right) \frac{da}{dM} \cdot M_0, \quad (7)$$

где $k_{p\infty}$ — константа скорости роста бесконечно длинных макромолекул, для которых концентрация сегментов внутри молекулы бесконечно мала, и свободная энергия в расчете на одно звено не зависит от длины макромолекулы, M_0 — молекулярный вес мономерной единицы.

* Заметим, что для произвольного МВР понятие равновесной концентрации мономера не имеет смысла и можно говорить лишь о стационарной или квазистационарной концентрации мономера.

Выражение (7) справедливо для не очень коротких молекул (предположение при выводе уравнения (6)) и описывает очень небольшое увеличение константы скорости роста при увеличении молекулярного веса. Например, для $M = 10\,000$, $\ln \frac{k_{pM}}{k_{p\infty}} = 10^{-2}$ (при $\xi = 0,5$).

2. Если равновесие осуществляется за счет реакций случайного раз-

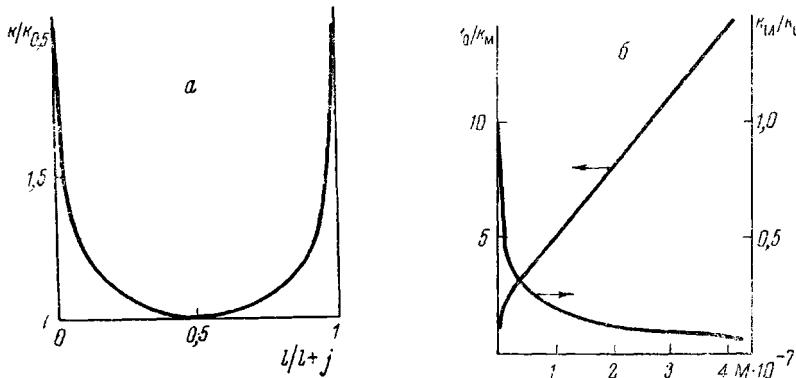


Рис. 3. Зависимость константы скорости разрыва цепи:

a — от места разрыва и *б* — от молекулярного веса исходной цепи (разрыв посередине); полистирол — бензол, $\xi = 0,5$

рыва и рекомбинации полимерных молекул (поликонденсация), то, согласно принципу детального равновесия, для каждой тройки макромолекул можно также записать

$$N_l + N_i \xrightleftharpoons[k_{l+i}]{k_{li}} N_{l+i} \text{ и } \frac{k_{l+i}}{k_{li}} = \frac{N_l N_i}{N_{l+i}},$$

где k_{l+i} — константа скорости разрыва макромолекулы длиной $l+i$ на две, длиной l и i , а k_{li} — константа скорости рекомбинации соответствующих молекул. Подставляя значения N_l, N_i, N_{l+i} из (6), имеем

$$\ln \frac{k_{l+i}}{k_{li}} = C - \frac{5}{2} [\alpha^2(M_l) + \alpha^2(M_i) - \alpha^2(M_{l+i})] + 3 \ln \frac{\alpha(M_l) \alpha(M_i)}{\alpha(M_{l+i})}$$

где C — константа, не зависящая от l и i .

Делая те же предположения, что и в предыдущем случае, получаем

$$\ln \frac{k_{l+i}}{k_{0+0}} = -\xi \left\{ \frac{5}{2} [\alpha^2(M_l) + \alpha^2(M_i) - \alpha^2(M_{l+i}) - 1] - 3 \ln \frac{\alpha(M_l) \alpha(M_i)}{\alpha(M_{l+i})} \right\} \quad (8)$$

$$\ln \frac{k_{li}}{k_{00}} = (1 - \xi) \left\{ \frac{5}{2} [\alpha^2(M_l) + \alpha^2(M_i) - \alpha^2(M_{l+i}) - 1] - 3 \ln \frac{\alpha(M_l) \alpha(M_i)}{\alpha(M_{l+i})} \right\}, \quad (9)$$

где k_{0+0}, k_{00} — соответствующие константы скорости для небольших макромолекул или в идеальном растворителе.

Из уравнения (8) следует, что связи в макромолекуле не равноценны по отношению к разрыву, и разрыв будет происходить с большей вероятностью у конца цепи (рис. 3, *a*).

Из уравнений (8) и (9), кроме того, следует, что с ростом длины полимерной молекулы уменьшается константа скорости разрыва цепи и увеличивается константа скорости рекомбинации в хорошем растворителе. В идеальном растворителе ($T = 0$) константы не зависят от длины. Изменение этих величин в хорошем растворителе настолько существенно, что

возможна экспериментальная проверка полученных зависимостей. На рис. 3, б приведена зависимость константы скорости разрыва цепи от молекулярного веса полимера (при $\xi = 0,5$, система полистирол — бензол, 20°). Зависимость констант скорости реакций полимерных молекул обусловлена, как и отклонение равновесного МВР от экспоненциального, нелинейной по j частью свободной энергии.

Все сказанное справедливо и для реакций межцепного обмена или межмолекулярной передачи цепи с разрывом.

Таким образом, представление о независимости констант скорости реакций полимерных молекул от их молекулярного веса в общем случае не является теоретически обоснованным и требует тщательного экспериментального и теоретического анализа. При этом имеется в виду кинетический, а не диффузионный характер реакций (диффузия мономера в полимерный клубок или клубков друг в друга и т. д.).

Выводы

1. Проведен теоретический термодинамический анализ сильно концентрированного и сильно разбавленного растворов полидисперсных полимеров.

2. Равновесным молекулярновесовым распределением (МВР), т. е. МВР, соответствующим минимуму свободной энергии, в концентрированном растворе является экспоненциальное распределение.

3. В разбавленном растворе вид равновесного МВР зависит от растворителя: в θ -растворителе — экспоненциальное, в плохом растворителе — более узкое, в хорошем — более широкое МВР.

4. В сильно разбавленном растворе полимера в хорошем растворителе существует критическое значение среднего молекулярного веса, выше которого свободная энергия не имеет минимума, и полимерные клубки стремятся объединиться в один большой клубок.

5. При помощи соотношения Бренстеда — Поляни — Семенова найдена связь между константами скорости роста, деполимеризации, разрыва и рекомбинации полимерных молекул и их длинами.

6. В хорошем растворителе константы скорости роста и рекомбинации увеличиваются, а деполимеризации и разрыва уменьшаются с ростом длины макромолекулы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1957.
2. P. Flory, *J. Chem. Phys.*, **12**, 425, 1944.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
4. Ч. Тенфорд, *Физическая химия полимеров*, изд-во «Химия», 1965.
5. T. Orofino, P. Flory, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1067, 1957.

MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION AND REACTIVITY OF POLYMERS IN CONCENTRATED AND DILUTED SOLUTIONS

Al. Al. Berlin, A. A. Sayadyan, N. S. Enikolopyan

Summary

Equilibrium molecular-weight distribution depending on solvent has been derived by means of thermodynamic analysis of polymer solutions. Existence of crytical phenomenon in strongly diluted polymer solution has been forecasted. Ratios between rate constants for reactions of polymer molecule and its length have been derived.