

УДК 541.64:539

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСАМ

Г. Б. Шалтупер

Известно, что допущение равной реакционной способности функциональных групп в молекулах любой длины приводит в случае линейной поликонденсации (при эквимолекулярных соотношениях бифункциональных мономеров) к наиболее вероятному молекулярно-весовому распределению (МВР) вида

$$f_n(x) = p^{x-1} (1-p) \quad (1)$$

и

$$f_w(x) = x p^{x-1} (1-p)^2, \quad (2)$$

где p — степень завершенности реакции, x — степень полимеризации, $f_n(x)$ — числовая доля x -мерных молекул, $f_w(x)$ — весовая доля x -мерных молекул.

Соотношения (1) и (2) обычно называют уравнениями Флори [1—3].

При p , близких к единице, дискретные распределения (1) и (2) могут быть заменены дифференциальными функциями распределения

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\bar{x}_n} \exp\left(-\frac{x}{\bar{x}_n}\right) \quad (3)$$

и

$$\varphi_w(x) = \frac{x}{\bar{x}_n^2} \exp\left(-\frac{x}{\bar{x}_n}\right), \quad (4)$$

где $\bar{x}_n = 1 / (1 - p)$ — среднечисловая степень полимеризации, а $\varphi_n(\bar{x})$ и $\varphi_w(\bar{x})$ — плотности вероятностей.

Указанные функции распределения при определенных условиях применимы также к линейным макромолекулам, образованным в результате других полимерационных процессов. Как показал Френкель [4], наиболее вероятное распределение Флори вида $\varphi_n(x) = a \exp(-ax)$ вытекает из самого общего рассмотрения квазистационарного процесса полимеризации при условии независимости скоростей роста и обрыва цепей от их длины.

То обстоятельство, что имеется достаточно большой экспериментальный материал, не укладывающийся в рамки МВР Флори, вызвало обширную дискуссию, в ходе которой были получены новые и весьма полезные результаты, например [5—19], но фундаментальное значение работ Флори при этом не было поколеблено. Наиболее полный обзор литературы и анализ причин, приводящих в ряде случаев к отклонению фактического МВР от наиболее вероятного, дан Павловой [20]. В реальных системах имеет место ряд факторов, сложным образом влияющих на МВР, и построение такой модели, в которой учитывались бы эти влияния и которая в то же время приводила бы к математическому выражению для МВР, позволяющему практически пользоваться им, — задача, видимо, пока неразрешимая. Однако можно пойти по пути постулирования МВР, более

близкого к экспериментальным данным, чем распределения Флори. Оно не должно, конечно, противоречить последнему. Это надо понимать в том смысле, что в определенных условиях (идеальная система) постулированное МВР должно совпадать с распределением Флори.

Из допущения равной реакционной способности функциональных групп логически следует неограниченность числа x , или, иначе, неограниченность длины макромолекул. Это явно выражено и в соотношениях (1) и (2), где x принимает значения от 1 до ∞ . При этом принципиально допустимы сколь угодно большие значения x даже при малых p , что вряд ли может соответствовать реальным условиям в реагирующих системах. В каждой реальной системе при любой p (даже при p , близкой к единице) длины молекул ограничены. Нас не будет интересовать конкретный механизм, приводящий к той или иной величине максимальной длины. Существенно лишь наличие максимума*.

Обозначим через A максимальную степень полимеризации. Поскольку к молекуле со степенью полимеризации A дальнейшее присоединение звеньев невозможно, то в случае обменной реакции с другой макромолекулой в условиях поликонденсации не может образоваться молекула с $x > A$. Очевидно, что такой «односторонний» характер взаимодействия должен явиться результатом постепенного (по мере роста длины вступающей в реакцию молекулы) повышения удельного веса процессов распада. Если мономер может только присоединяться к цепи, то димер, тример, тетрамер и т. д. могут также расщепляться и вступать в обменные реакции с другими молекулами. При этом вероятность расщепления и обменных реакций тем больше, чем длиннее цепь макромолекулы.

Принцип «торможения» процессов роста по мере увеличения длины молекулы вытекает и из допущения равной реакционной способности функциональных групп, но при этом действие «торможения» оказывается столь медленно, что ни при какой конечной длине макромолекулы не исключается возможность присоединения новых звеньев.

Введем в качестве меры приближения степени полимеризации к предельной отношения

$$(A - x)/A = 1 - (x/A) \quad (5)$$

Допустим далее, что числовая доля молекул со степенью полимеризации x монотонно убывает по мере приближения к A , причем так, что

$$f_n^*(x) = C \left(1 - \frac{x}{A}\right)^q, \quad (6)$$

где $f_n^*(x)$ — числовая доля молекул со степенью полимеризации x , C — коэффициент, q — показатель степени, величина которого, как и коэффициента C , подлежит определению.

Не будем останавливаться на дискретном распределении и перейдем сразу к представляющим наибольший интерес достаточно близким к единице значениям p , когда допустима замена дискретного распределения непрерывным. Изложенные выше соображения дают основание постулировать вместо (3) следующую дифференциальную функцию распределения:

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} C \left(1 - \frac{x}{A}\right)^q, & 0 \leq x \leq A, \\ 0, & x < 0 \text{ и } x > A \end{cases} \quad (7)$$

* Нами рассматривается линейная поликонденсация. Хотя и при других процессах полимеризации должен иметь место максимум степени полимеризации, но он может определяться иными параметрами, связанными с конкретным механизмом процесса. Вопрос о том, каким образом и в какой мере это отразится на виде функций распределения макромолекул по степени полимеризации, требует специального обсуждения.

Из условия нормировки $\int_0^A \psi_n(x) dx = 1$ следует

$$C \int_0^A (1 - x/A)^q dx = CA/(q+1) = 1, \quad (8)$$

откуда

$$C = (q+1)/A \quad (9)$$

Из равенства математического ожидания степени полимеризации ее среднему значению получаем

$$\begin{aligned} C \int_0^A x \left(1 - \frac{x}{A}\right)^q dx &= CA^2 \int_0^1 t(1-t)^q dt = CA^2 B(q+1,2) = \\ &= \frac{CA^2 \Gamma(2) \Gamma(q+1)}{\Gamma(q+3)} = \frac{CA^2}{(q+1)(q+2)} = \bar{x}_n, \end{aligned} \quad (10)$$

где $B(r, s)$ — β -функция ($r > 0; s > 0$), $\Gamma(g)$ — γ -функция ($g > 0$).

Из (10) с учетом (9) следует

$$\frac{A}{q+2} = \bar{x}_n, \quad (11)$$

откуда

$$q = \frac{A}{\bar{x}_n} - 2 \quad (12)$$

и

$$C = \frac{1}{\bar{x}_n} - \frac{1}{A} \quad (13)$$

Подстановка (12) и (13) в (7) приводит $\psi_n(x)$ к виду *

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \left(\frac{1}{\bar{x}_n} - \frac{1}{A}\right) \left(1 - \frac{x}{A}\right)^{\frac{A}{\bar{x}_n} - 2}, & 0 \leq x \leq A, \\ 0, & x < 0 \text{ и } x > A. \end{cases} \quad (14)$$

В пределе, когда величина $A \rightarrow \infty$, получаем ($x \geq 0$)

$$\lim_{A \rightarrow \infty} \psi_n(x) = \lim_{A \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\bar{x}_n} - \frac{1}{A}\right) \left(1 - \frac{x}{A}\right)^{\frac{A}{\bar{x}_n} - 2} = \frac{1}{\bar{x}_n} \exp\left(-\frac{x}{\bar{x}_n}\right), \quad (15)$$

т. е. функцию, совпадающую с (3).

Для функции

$$\psi_w(x) = \frac{x}{\bar{x}_n} \psi_n(x), \quad (16)$$

которая вводится взамен (4), условие нормировки

$$\int_0^A \psi_w(x) dx = 1 \quad (17)$$

выполняется автоматически, так как имеет место (10).

* В последующем функции типа (7) будут записываться в форме $\psi_n(x) = C(1 - \frac{x}{A})^q$. При этом всегда имеется в виду, что при $x < 0$ и $x > A$ по определению $\psi_n(x) = 0$.

Аналогично тому, как найдена была среднечисловая степень полимеризации, определим средневесовую степень полимеризации \bar{x}_w , опуская промежуточные выкладки

$$\bar{x}_w = \int_0^A x \psi_w(x) dx = \frac{1}{\bar{x}_n} \left(\frac{1}{\bar{x}_n} - \frac{1}{A} \right) \int_0^A x^2 \left(1 - \frac{x}{A} \right)^{\frac{A}{\bar{x}_n} - 2} dx = \frac{2A\bar{x}_n}{A + \bar{x}_n} \quad (18)$$

Отсюда следует, что

$$A = \frac{\bar{x}_w \bar{x}_n}{2\bar{x}_n - \bar{x}_w}, \quad (19)$$

или, вводя параметр неоднородности Шульца $U = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n}$,

$$A = \frac{(1+U)\bar{x}_n}{1-U} \quad (20)$$

Соответственно для показателя степени q получаем

$$q = \frac{3U-1}{1-U} \quad (21)$$

С учетом (20) и (21) $\psi_n(x)$ и $\psi_w(x)$ принимают вид

$$\psi_n(x) = \frac{2U}{(1+U)\bar{x}_n} \left[1 - \frac{(1-U)x}{(1+U)\bar{x}_n} \right]^{\frac{3U-1}{1-U}} \quad (22)$$

и

$$\psi_w(x) = \frac{2Ux}{(1+U)\bar{x}_n^2} \left[1 - \frac{(1-U)x}{(1+U)\bar{x}_n} \right]^{\frac{3U-1}{1-U}} \quad (23)$$

Полученные функции распределения молекул по степеням полимеризации зависят явно не только от \bar{x}_n , но и от параметра U . Этот результат соответствует многочисленным экспериментальным данным, согласно которым при одном и том же значении p коэффициенты полидисперсности или, что все равно, параметры неоднородности Шульца могут быть различными (в зависимости от механизма реакции). Однако если бы удалось независимым путем определить максимальную величину степени полимеризации как функцию каких-либо других параметров, то это позволило бы представить функции распределения в такой аналитической форме, в которую параметр U явно не входит. Выбор той или иной формы в этом случае диктовался бы соображениями удобства.

Заметим, что функции (22) и (23) не являются следствием каких-либо определенных предположений о конкретном механизме взаимодействия молекул. Это позволяет считать их в равной мере приложимыми как к равновесным, так и к неравновесным процессам. Но при этом они могут не охватывать все возможные случаи МВР. Следовательно, нет оснований утверждать, что реальное распределение не может быть сдвинуто в сторону функций с меньшим молекулярным весом или, наоборот, с большим молекулярным весом, чем это вытекает из (22) и (23). Возможно, что окажется целесообразным введение в (7) поправочного множителя в виде x^k , приводящего (7) к функции, аналогичной распределению Шульца. Не рассматривая подробно получающиеся при этом функции вида

$$\psi_n^{(s)}(x) = C x^k \left(1 - \frac{x}{A} \right)^q \quad (24)$$

и

$$\psi_w^{(s)}(x) = \frac{C x^{k+1}}{\bar{x}_n} \left(1 - \frac{x}{A} \right)^q, \quad (25)$$

заметим лишь, что путем использования z — среднего молекулярного веса (\bar{x}_z) можно выразить значения k , A и q через экспериментальные величины. Действительно, из равенств A

$$\int_0^A \psi_n^{(s)}(x) dx = 1, \quad \int_0^A x \psi_n^{(s)}(x) dx = \bar{x}_n,$$

$$\int_0^A x \psi_w^{(s)}(x) dx = \bar{x}_w \text{ и } \frac{1}{x_w} \int_0^A x^2 \psi_w^{(s)}(x) dx = \bar{x}_z$$

получаем

$$k = \frac{3U^* - (U^* + 1)U}{(U^* + 1)U - U^*} \quad (26)$$

$$A = \bar{x}_w \frac{U - (1 - U)U^*}{U - (1 + U)U^*} \quad (27)$$

и

$$q = \frac{2(1 + U)U^*}{U - (1 + U)U^*} - \frac{(1 + U^*)U + U^*}{(1 + U^*)U - U^*}, \quad (28)$$

где символом U^* обозначена величина $\bar{x}_z / \bar{x}_w - 1$ по аналогии с параметром неоднородности Шульца.

Более сложно через те же величины выражается константа C , но если известны значения k , A и q , то она легко находится из условия нормировки.

При $k = 0$ (24) и (25) переходят соответственно в (22) и (23), причем \bar{x}_z полностью определяется численными значениями \bar{x}_w и \bar{x}_n , а именно

$$\bar{x}_z = \frac{3\bar{x}_w}{3 - U} \quad (29)$$

Выводы

1. Показано, что молекулярно-весовое распределение при допущении ограниченности роста макромолекул не описывается уравнениями Флори.

2. Предложен новый подход к построению функций распределения макромолекул по степеням полимеризации с учетом ограниченности роста макромолекул.

3. Рассмотрены некоторые важные особенности новых функций распределения, указывающие на целесообразность применения этих функций к изучению реальных систем.

Институт
элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1877, 1936.
2. P. J. Flory, Chem. Revs., 39, 137, 1946.
3. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
4. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
5. C. V. Schulz, Z. phys. Chem., A82, 127, 1938.
6. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 43, 25, 1939.
7. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, 45, 1943.
8. Б. В. Коршак, Успехи химии, 21, 121, 1952.
9. W. Watson, Trans. Faraday Soc., 49, 842, 1953.
10. С. Я. Френкель, Успехи физ. н., 53, 161, 1954.

11. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. А. Финогенов, Изв. АН СССР, Отд. хим., II, 1954, 344, 354.
 12. F. E. Harris, J. Polymer Sci., 18, 351, 1955.
 13. Г. Л. Слонимский, J. Polymer Sci., 30, 410, 1958.
 14. L. Gold, J. Chem. Phys., 30, 1284, 1959.
 15. V. S. Nanda, R. K. Pathria, J. Chem. Phys., 35, 630, 1961.
 16. A. M. Kotliar, J. Polymer Sci., A2, 4303, 4327, 1964.
 17. I. L. Lundberg, J. Polymer Sci., A2, 1121, 1964.
 18. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, изд-во «Наука», 1968.
 19. Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 1893, 1969.
 20. С. А. Павлова, Диссертация, 1970.
-

ON THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF MACROMOLECULES

G. B. Shaltupper

Summary

It is shown that the polymerization degree distribution x of macromolecules, particularly obtained by linear polycondensation, can be described by the differential functions of the form:

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \left(\frac{1}{\bar{x}_n} - \frac{1}{A}\right) \left(1 - \frac{x}{A}\right)^{\frac{A}{\bar{x}_n} - 2}, & 0 \leq x \leq A \\ 0, & x < c \text{ и } x > A \end{cases}$$

and

$$\psi_W(x) = \frac{x}{\bar{x}_n} \psi_n(x)$$

where \bar{x}_n is the number-average polymerization degree, A — the maximum polymerization degree. In this case $A = (1 + U)\bar{x}_n / 1 - U$ where U is the Schulz's nonuniformity parameter. In the limit (at $A \rightarrow \infty$) these functions turn into corresponding Flory functions.
