

研究簡報

縮聚高分子的分子量分布寬度*

程 鎔 時

(中国科学院应用化学研究所)

綫型縮聚的反应过程可以用参数 p 即参予反应的官能团的反应程度

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (1)$$

加以描述,式中 N_0 是反应前的官能团总数, N 是未起反应的官能团数。从定义可知,用化学分析的方法可以对 p 作出直接的测定。对 AB 型和等当量的 AA-BB 型縮聚言, N_0 和 N 与参予反应的单体数和反应后的分子总数直接有关,整个縮聚体系的数均聚合度

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \quad (2)$$

即可从 p 直接計算而得。

由于高分子的多分散性,只知道数均聚合度是不够的,一个完整的图象必須要知道它的分子量分布。高分子的分子量分布决定于聚合的机理。对縮聚高分子言,目前有三种理論的分布,分別基于不同的縮聚机理。第一种是在官能团的反应活性与鏈长无关的假定下得到的結果,称之为 Flory 分布^[1,2]。第二种是开环縮聚,类同于沒有鏈終止过程的逐步加成聚合,具有 Poisson 分布的形式^[3,4]。另一种是 Коршак 等^[5,6]提出的,认为由于鏈交換和裂解反应的存在,将导致分布变狹,他們所設想的分布称为 Коршак 分布。这三种分布的函数形式都列在表 1 中,表中 N_x 是分子数分布函数, W_x 是重量分布函数。从各分布函数很容易由定义

$$\bar{x}_n = \sum_1^{\infty} x N_x \quad (3)$$

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_1^{\infty} x^2 N_x}{\sum_1^{\infty} x N_x} = \sum_1^{\infty} x W_x \quad (4)$$

得到数均和重均聚合度,都可以表达成 p 的函数,也一并列在表 1。

分子量分布的性质可以方便地用分布寬度指数 \bar{x}_w/\bar{x}_n 比值来表示, $\bar{x}_w/\bar{x}_n = 1$ 时表示分子量是均一的,比值增大指示分布寬度增加。上述三种分布的寬度指数也都是 p 的简单函数,如表 1。图 1 所示寬度指数与反应程度 p 的关系明显地显示了这三种分布的性质和异同。Flory 分布指示, $p=0$ 即縮聚反应开始时都是单体,分子量是均一的, $\bar{x}_w/\bar{x}_n=1$, 随反应程度的增加寬度指数逐渐增大,反应完成时 $p=1$, $\bar{x}_w/\bar{x}_n=2$ 。Poisson 分布显现

* 1964 年 10 月 27 日收到。

表 1 縮聚高分子的分子量分布函數和分布寬度

分布名稱	N_x	W_x	\bar{x}_n	\bar{x}_w	\bar{x}_w/\bar{x}_n
Flory 分布	$(1-p)p^{x-1}$	$x(1-p)^2 p^{x-1}$	$\frac{1}{1-p}$	$\frac{1+p}{1-p}$	$1+p$
Poisson 分布	$\frac{\nu^{x-1} e^{-\nu}}{(x-1)!}$	$\frac{x}{1+\nu} \cdot \frac{\nu^{x-1} e^{-\nu}}{(x-1)!}$	$1+\nu = \frac{1}{1-p}$	$\frac{1+3\nu+\nu^2}{1+\nu} = \frac{1+p-p^2}{1-p}$	$1 + \frac{\nu}{(1+\nu)^2} = 1+p-p^2$
Коршақ 分布	$\frac{(\bar{x}_n)^x e^{-\bar{x}_n}}{x!}$	$\frac{(\bar{x}_n)^{x-1} e^{-\bar{x}_n}}{(x-1)!}$	$\frac{1}{1-p}$	$\frac{2-p}{1-p}$	$2-p$

了另一種性質，寬度指數經過一極大值 $(\bar{x}_w/\bar{x}_n)_{\text{最大}} = 1.25$ 后又逐漸隨反應程度的增加而減小，反應完成時 $\bar{x}_w/\bar{x}_n = 1$ 。Коршақ 分布剛好和 Flory 分布完全相反， $p = 0$ 時 $\bar{x}_w/\bar{x}_n = 2$ ， $p = 1$ 時 $\bar{x}_w/\bar{x}_n = 1$ 。反應開始時只有单体，分子量無論如何總是均一的，而 Коршақ 分布却要求此時的寬度指數最大， $\bar{x}_w/\bar{x}_n = 2$ ，這在邏輯上的缺陷是非常明顯的。就實際應用的需要言，在反應接近完成時 Коршақ 分布與 Poisson 分布相近，因此現有形式的 Коршақ 分布函數似無多大價值。

縮聚高分子的分子量分布究竟是寬的分布（如 Flory 分布）還是狹的分布（Коршақ 分布或 Poisson 分布）是一個有很多爭論的問題，最近 Howard^[7] 曾就該問題作了一個相當詳盡的總結。從實驗的角度來看，對實驗結果的解釋除了要注意分子量分布實驗方法本身的內在誤差，例如分級實驗中溶劑-非溶劑對的選擇不當能導致實驗的分布寬度變窄^[7,8]和分級數據的處理是否得當^[8]以外，還有一個重要的因素迄今尚未受到以往工作者的足夠重視。如上所述，參數 p 具有反應程度和分布寬度指數的雙重意義，都是指整個縮聚體系而言的。許多實驗的研究只注意高聚物的分布寬度而忽略了兩者間的連系，研究的對象常常經過抽提處理以除去单体和低聚體，或者以单体和低聚體居多的分級損失平均分攤於各級份，這都要導致實驗的分布寬度偏窄於理論值。

假如縮聚反應依從 Flory 分布，則反應至 p 時整個反應體系（包括单体和低聚體）的數均、重均聚合度和分布寬度指數將如表 1 所列。如果該體系經過處理，除去了 m 聚體和 m 聚體以下的低聚體和单体，則所得高聚體的平均聚合度顯然不能由式(3)、(4)來定義，應分別為：

$$\bar{x}_n = \frac{\sum_{x=m+1}^{\infty} x N_x}{\sum_{x=m+1}^{\infty} N_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} x N_x - \sum_{x=1}^m x N_x}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x - \sum_{x=1}^m N_x} = m + \frac{1}{1-p} \quad (5)$$

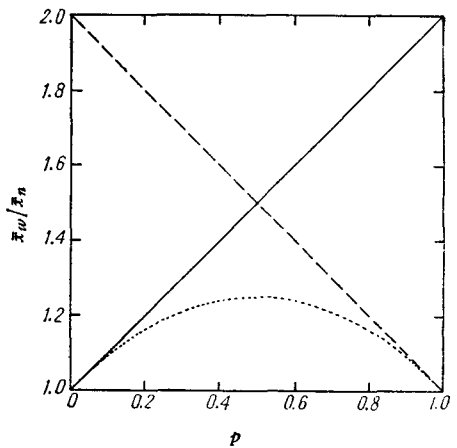


圖 1 分布寬度的反應程度依賴性
 —— Flory 分布；
 ···· Poisson 分布；
 ---- Коршақ 分布。

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{x=m+1}^{\infty} x W_x}{\sum_{x=m+1}^{\infty} W_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} x W_x - \sum_{x=1}^m x W_x}{\sum_{x=1}^{\infty} W_x - \sum_{x=1}^m W_x} = \frac{[1 + m(1-p)]^2 + p}{[1 + m(1-p)](1-p)} \quad (6)$$

分布宽度指数则为

$$\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = 1 + \frac{p}{[1 + m(1-p)]^2}, \quad (7)$$

都是 m 和 p 的函数, 当 $m = 0$ 时还原如表 1, 也是应有的结果. $m = 1, 2, 3$ 时分布宽度指数随 p 的改变如图 2, 从图可以清楚地看出, 由于单体和低聚体的除去, 高聚体的分子量分布宽度将下降很多, 远低于未除去低聚体时 Flory 分布应具有的宽度. Poisson 分布的分布宽度本来就不大, 除去低聚体后也要下降, 但下降的幅度要小得多.

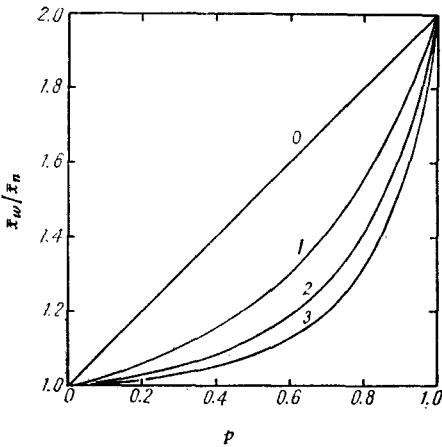


图 2 除去低聚体和单体对分布宽度的影响

- 0—Flory 分布;
- 1—除去单体后;
- 2—除去单体、二聚体后;
- 3—除去单体、二聚体及三聚体后.

缩聚高分子分子量分布的研究, 往往企图从分布宽度的测定作出反应机理的判断. 上述分析指示, 孤立地对个别试样作分子量分布的测定是不够的, 必须注意分布宽度与反应程度的联系, 在实验上还需要对缩聚体系作全分析, 尤其是对单体和低聚体. 此外选择一种比较理想的分子量分布实验方法的重要性自然是不言而喻的. 可以用文献中仅有的一个比较完整的实验数据来说明这一点. 王葆仁和王有槐^[9]曾对用 6-氨基己酸催化聚合的聚己内酰胺试样作了单体含量的分析和高聚体分子量分布宽度的测定, 结果如表 2. 如定义单体消耗的重量分数为 p' ,

$$p' = 1 - W_1 \quad (8)$$

表 2 用 6-氨基己酸催化的聚己内酰胺在聚合过程中分子量分布宽度的变化^[9]

6-氨基己酸、己内酰胺克分子比 0.0604:1

聚合时间, 小时	\bar{x}_w/\bar{x}_n	单体含量, %	p'
0.5	1.19	49.0	0.510
1.5	1.10	36.0	0.640
3	1.07	22.5	0.775
7	1.05	13.6	0.864
9	1.06	9.3	0.907
15	1.03	6.9	0.931
100	1.02	6.5	0.935

W_1 为单体的重量分数, 则实验数据以宽度指数对 p' 作图如图 3. Flory 分布和 Poisson 分布的分布宽度指数都可以表达成 p' 的函数. 对 Flory 分布言,

$$p' = 1 - [x(1-p)^2 p^{x-1}]_{x=1} = p(2-p), \quad (9)$$

代入式(7)得

$$\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = 1 + \frac{1 - \sqrt{1 - p'}}{[1 + m\sqrt{1 - p'}]^2}, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

Poisson 分布中参数 ν 原来的物理意义是单体消失的分子数 Δm 与活化中心分子数 n_0 的比值^[3], 如起始的单体分子总数为 m_0 , 则

$$\nu = \frac{\Delta m}{n_0} = \frac{\Delta m/m_0}{n_0/m_0} = \frac{p'}{r} \quad (11)$$

r 为活化中心与单体的起始克分子比, Poisson 分布的分布宽度指数即可写作

$$\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = 1 + \frac{\nu}{(1 + \nu)^2} = 1 + \frac{p'r}{(p' + r)^2} \quad (12)$$

按 Flory 分布和 Poisson 分布 ($r = 0.0604$) 计算得到的 \bar{x}_w/\bar{x}_n 与 p' 的理论关系也一并画在图 3 上。从图可以看出, Poisson 分布与除去低聚体后的 Flory 分布的分布宽度指数差别不大, 相互交错很难区分。对 Flory 分布言, 除去低聚体后只有在单体转化率很高时, 分布宽度指数才能大于 1.5。聚己内酰胺的实验数据在较高转化率时与 Poisson 分布的理论线很接近, 这与己内酰胺的聚合具有开环加成的反应机理^[9,10]是一致的。但是考虑到用分级方法测定宽度指数的误差(内在的和计算的)往往很大, 而除去低聚体后 Flory 分布的宽度和 Poisson 分布的差别并不是如同一般想象的那样显著, 因此, 没有更全面和完整的实验数据, 还难于作肯定的结论。

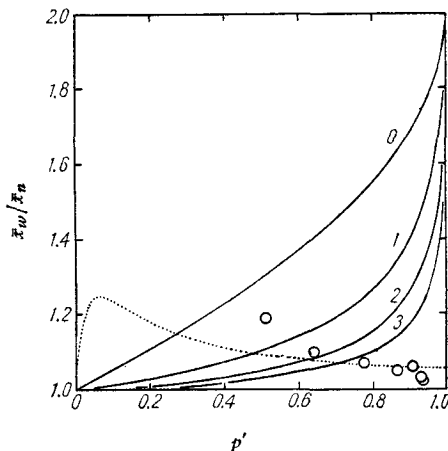


图 3 聚己内酰胺的分布宽度指数与单体转化率的关系

0, 实验数据^[9];
—, 0, 1, 2, 3, Flory 分布 $m = 0, 1, 2, 3$;
....., Poisson 分布 $r = 0.0604$.

参 考 文 献

- [1] P. J. Flory, Chem. Revs. **39**, 137 (1946).
- [2] 唐敦庆, 江元生, 化学学报 **22**, 271 (1956).
- [3] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1561 (1940).
- [4] H. Dostal, H. Mark, Z. physik. Chem. **B29**, 299 (1935).
- [5] С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финюгенов, Изв. А. Н. СССР, ОХН. **1954**, 344; 354.
- [6] G. L. Slonimskii, J. Polymer Sci. **30**, 410 (1958).
- [7] G. J. Howard, "Progress in High Polymers", **1**, 185 (1961).
- [8] 余世诚, 王天贵, 顾慎修, 钱人元, "中国科学院高分子学术会议(长春, 1961)会刊", 科学出版社, 北京, 1963 页 425.
- [9] 王葆仁, 王有槐, 化学学报 **25**, 116 (1959).
- [10] C. A. Kruissink, G. M. van der Want, A. J. Staverman, J. Polymer Sci. **30**, 67 (1958).

ON THE WIDTH OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF CONDENSATION POLYMERS

CHENG YUNG-SHIH

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The three theoretical molecular weight distribution functions—the Flory, Poisson and Korshak distributions—are analysed and compared on the basis of the dependence of the width index \bar{x}_w/\bar{x}_n on the extent of reaction p . The logical error associated with the Korshak distribution is readily shown. After removal of monomer and oligomers from a polycondensation system, which obey the Flory distribution, the width of the molecular weight distribution of the resulting polymer is much lower than the theoretical width of the Flory distribution, and is close to that of the Poisson distribution.