

一个广泛适用的聚合度分布函数*

关士林 张琴芝

(吉林省化学纤维技术研究所)

摘 要

本文提出了一个新的聚合度分布函数,该分布函数包括三个参数 a 、 b 、 P_0 。当 a 等于 1 时,该分布函数为 Schulz 分布。通过十一种聚合物的应用考查,都比较适用。得到了该分布函数的数均聚合度、重均聚合度、 Z 均聚合度和粘均聚合度的解析表达式。

在常见的聚合度数量分布函数中,有正态分布、对数正态分布、Schulz 分布、Flory 分布以及董履和分布等^[1-4]。我们利用十一种聚合物的十五个试样做应用考察,结果表明它们的适用范围有宽有窄,但都不是广泛适用的。

在高聚物分级实验数据处理、平均聚合度计算^[4,5]、高分子设计^[6]、高分子降解研究中^[7,8],都需要一个广泛适用的聚合度数量分布函数,为此我们提出一个新的广泛适用的分布函数。

分布函数和平均聚合度

应用结果表明,如下的函数是广泛适用的

$$W(P) = N e^{-\frac{b}{a}(\frac{P}{P_0})^a} P^b \quad (1)$$

在上式中, P 为聚合度; $W(P)$ 为面积归一化重量分布函数; a 、 b 为分布函数的参数; P_0 为实验分布曲线峰值聚合度; N 为面积归一化系数。

a 和 b 与分布曲线的形态有关, P_0 只与峰的位置有关。基本参数是 a 、 b 和 P_0 。

数均聚合度、重均聚合度、 Z 均聚合度和粘均聚合度如下:

$$\bar{X}_n = \Gamma\left(\frac{b+1}{a}\right) P_0 / \Gamma\left(\frac{b}{a}\right) \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{a}} \quad (2)$$

$$\bar{X}_w = \Gamma\left(\frac{b+2}{a}\right) P_0 / \Gamma\left(\frac{b+1}{a}\right) \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{a}} \quad (3)$$

$$\bar{X}_Z = \Gamma\left(\frac{b+3}{a}\right) P_0 / \Gamma\left(\frac{b+2}{a}\right) \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{a}} \quad (4)$$

$$\bar{X}_v = \left[\Gamma\left(\frac{b+1+\alpha}{a}\right) / \Gamma\left(\frac{b+1}{a}\right) \right]^{\frac{1}{\alpha}} P_0 / \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{a}} \quad (5)$$

式(5)中的 α 是 $[\eta] = kM^\alpha$ 中的参数。

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术交流会上宣读,本刊于 1980 年 5 月 16 日收到。

确定参数的方法

1. 参数 P_0 、 α 、 b 的确定方法

在 $W(P)$ 对 P 的实验分布曲线中, 对应 $W(P)$ 峰值的 P 即为 P_0 , 从 GPC 分级得到的 $W(\ln P)$ 对 $\ln P$ 的曲线, 应转化为 $W(P)$ 对 P 的实验曲线, 然后确定 P_0 。

参数 a 、 b 的确定: 若以 P/P_0 为自变量, 则从 (1) 式得到峰值归一化的重量分布函数

$$W(P/P_0) = e^{\frac{b}{a} [1 - (\frac{P}{P_0})^a]} (P/P_0)^b \quad (6)$$

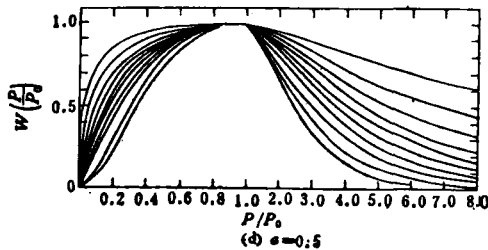
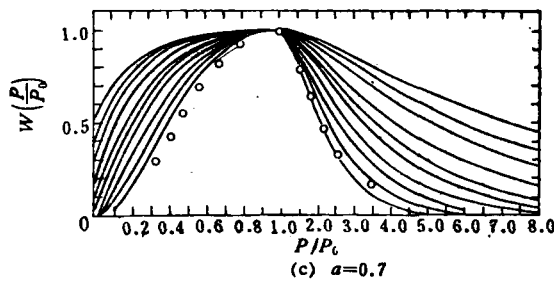
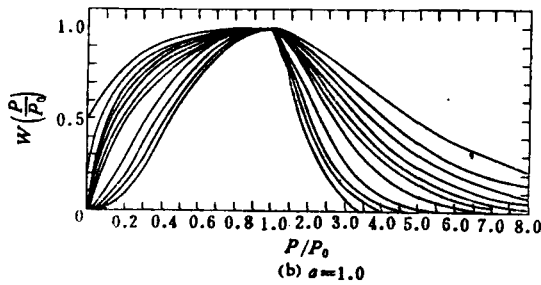
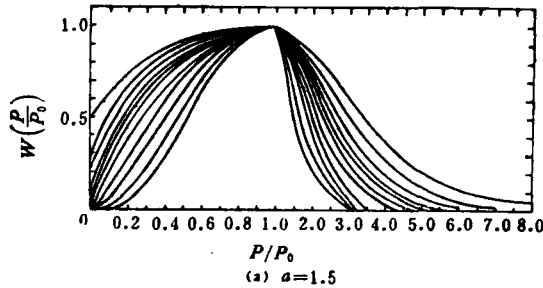


图 1 确定 a 、 b 的参考图(与直角坐标纸刻度一致)

选取不同的 a 和 b 值, 代入 (6) 式得到一系列分布, 即得图 1. 在实验数据处理时, 若实验曲线与图 1 中的曲线吻合, 即可确定 a 、 b 值. 图 1(a—d) 中 a 值分别为 1.5、1.0、0.7 和 0.5, b 值如表 1 所示. 曲线编号顺序为自上而下.

表 1 参考图中曲线的 b 值

编 号	$a = 0.5$	$a = 0.7$	$a = 1.0$	$a = 1.5$
1	0.3	0.3	0.3	0.3
2	0.5	0.4	0.4	0.4
3	0.7	0.5	0.5	0.5
4	0.9	0.7	0.6	0.6
5	1.1	0.9	0.7	0.7
6	1.3	1.1	0.8	0.8
7	1.6	1.4	1.0	1.0
8	1.9	1.8	1.5	1.3
9	2.5	2.3	2.0	1.7
10	3.0	3.0	2.5	2.3
11	—	—	3.0	3.0

在确定参数 a 、 b 时, 若实验曲线在参考图中两条曲线之间, 则 b 值可按两条线 b 值的平均值选取. 当实验曲线分别与参考曲线左侧一根, 而右侧与另一根相符时, 则以右侧曲线的 b 值为准.

根据上述原则, 图 1(c) 中的圆圈实验点, 接近最下边的曲线, 故 a 值为 0.7, b 值为 3.

2. 计算面积归一化系数 N 的方法

根据面积归一化条件, 从 (1) 式即得到

$$N = b^{\frac{b+1}{a}} P_0^{-(b+1)} a^{(1-\frac{b+1}{a})} \cdot 1 / \Gamma\left(\frac{b+1}{a}\right) \quad (7)$$

将 a 、 b 、 P_0 代入 (7) 式, 则可计算出 N 值.

结 果 和 讨 论

将上述函数应用于聚金剛烷氧基吡咯酮^[9] 等 11 种高聚物^[9-19]. 任选六种聚合物, 如

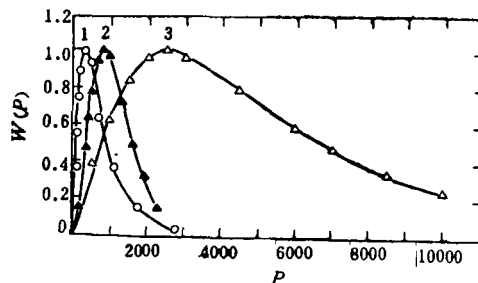


图 2 聚合度分布曲线(函数分布曲线与实验数据的比较)

○、△、◇为实验数据; 曲线为分布函数曲线.

1. 聚金剛烷氧基吡咯酮; 2. 聚氯乙烯; 3. 聚苯乙烯

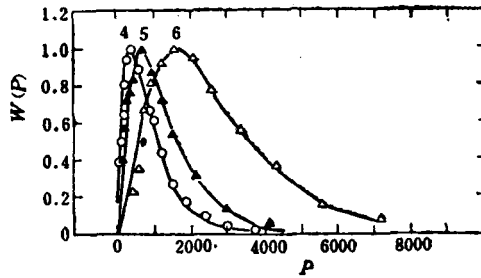


图 3 聚合度分布曲线(函数分布曲线与实验数据的比较)

O、△、△为实验数据；曲线为分布函数曲线。

4. 聚丙烯； 5. 锦纶-4； 6. 聚甲基丙烯酸甲酯

表 2 分布函数的参数和平均聚合度

试 样 名 称	a	b	P_0	函数计算值		文 献 值	
				$\bar{X}_n$	$\bar{X}_w$	$\bar{X}_n$	$\bar{X}_w$
聚甲基丙烯酸甲酯 ^[14]	0.6	2.9	1580	1760	2805	604	1570
聚 α -甲基苯乙烯 ^[13]	1.2	0.5	1690	1495	4019	1447	3545
聚对苯二甲酸乙二酯 ^[13]	1.1	2.5	112	110	150	—	—
聚丙烯 ^[11]	0.7	1.4	377	431	884	550	1062
锦纶-4 ^[13]	0.5	1.9	417	6324*	13680*	7107*	17802*
聚金刚烷氧基吡咯酮 ^[9]	0.5	1.6	273	359	861	367	866
聚酯酸乙烯 ^[19]	1.5	1.7	34.3	33	44	—	—
聚丙烯腈 ^[17]	0.5	3.0	681	794	1361	—	—
聚氯乙烯 ^[16]	1.15	2.0	800	776	1113	—	—
聚苯乙烯 ^[10]	0.6	1.9	2500	2931	5633	—	—
聚乙烯 ^[12]	0.5	1.45	178.6	240	613	—	—

* 分别为数均链长和重均链长,单位 $\text{\AA}$ 。

图 2、3 所示。结果表明,函数分布曲线与实验数据较好的一致。平均聚合度如表 2 所示。

众所周知,处理数据的方法不同,所得平均聚合度也是不同的,表 2 所列的文献值,处理数据的方法各不相同,由于篇幅所限,不能进行各种方法的比较和讨论。

本函数具有广泛的适用性,其原因在于:(1)利用函数的极值性质决定了本函数的形式。将 P_0 代入公式后,则函数分布曲线的主体部分一定与实验分布曲线一致。(2)无论 a 、 b 如何变化,分布的主体部分仍然一致。 a 、 b 的变化可以调整分布曲线两边的形状,因而使函数分布与实验分布曲线更为一致。当 a 等于 1 时,本函数则变为 Schulz 分布。

参 考 文 献

- [1] Peebles, L. H., "Molecular Weight Distributions in Polymers", John Wiley, New York, 1971, p. 1.
- [2] Schulz, G. V., *Z. Phys. Chem.*, B43, 25 (1939).
- [3] Flory, P. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 58(10), 1877 (1936).
- [4] Tung, L. H., *J. Polym. Sci.*, 20(97), 495 (1956).

- [5] 何福城、刘鲁滨, 高分子通讯 1979(1), 19.
- [6] 日本高分子学会编, 高分子设计 I, 培风馆, 东京, 1972, p. 24.
- [7] Meizler, D., et al., *J. Polym. Sci.*, **46**(148), 289 (1960).
- [8] 唐敖庆, 中国科学院高分子学术会议刊, 科学出版社, 北京, 1964, 第1页
- [9] Wilson, J. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**(12), 2927 (1976).
- [10] Katsukiyo Ito, *ibid.*, **15**(2), 507 (1977).
- [11] Yoshiharu Doi, et al., *ibid.*, **13**(11), 2491 (1975).
- [12] Takeshi, Wada, *ibid.*, **12**(8), 1585 (1974).
- [13] Barnes, C. B., 特许公报, 昭 47-26678.
- [14] 山田山郎卫等, 高分子化学, **24**(262), 97(1967).
- [15] 樱田泽, 上田实, 高分子化学, **20**(219), 417(1963).
- [16] 木村规, 吉田经之助, 高分子化学, **19**(212), 751(1962).
- [17] 吉林化工研究院物化室, 合成纤维, **1978**(3), 43.
- [18] 北京化工学院二系纤维组, 合成纤维, **1978**(3), 16.
- [19] 上海纺织工学院化纤教研室等, 合成纤维, **1978**(3), 50.

A DISTRIBUTION FUNCTION WITH BROAD APPLICABILITY

Guan Shilin, Zhan Qinzhi

(Jilin Chemical Fiber and Technology Institute)

ABSTRACT

In this paper a distribution function of polymerization degree is presented. This distribution function contains three parameters a , b and P_0 . When a equals 1 the distribution function becomes schulz distribution. Because the distribution function contains three parameters it possesses broad applicability. The distribution function has been tested for eleven kinds of polymers. It is found that the function proposed by the present authors provides good agreement with experimental data. Analytical expressions of different average polymerization degree have been obtained.