

УДК 541.614+542.952.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

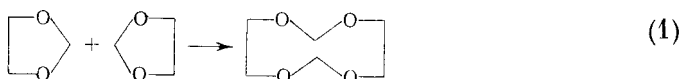
М. А. МАРКЕВИЧ, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

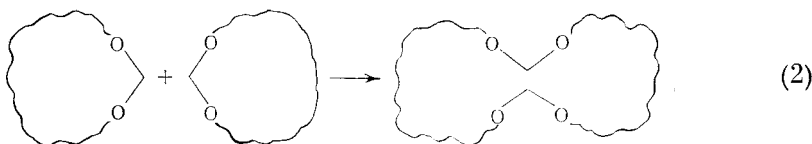
Известно, что наиболее вероятным распределением линейных макромолекул является нормальное экспоненциальное распределение Флори (¹, ²). В ряде случаев поликонденсационных (³), а также полимеризационных (⁴) процессов, когда возможна реакция передачи цепи с разрывом, в системе наряду с линейными молекулами образуются макроциклы. В работе (⁵) были получены выражения для распределения линейных и циклических макромолекул. Экспериментальная проверка распределения макроциклов в таких системах была проведена в работах (⁶⁻⁹).

Целью настоящей работы было получение выражения для функции распределения макроциклических молекул в отсутствие линейных. Как будет видно из дальнейшего, отсутствие линейных макромолекул вносит специфические особенности в функцию распределения циклических молекул. Механизмы макроциклического роста полимерных молекул были предложены для полимеризации диоксолана (¹⁰), циклоолефинов и циклодиенов (¹¹, ¹²).

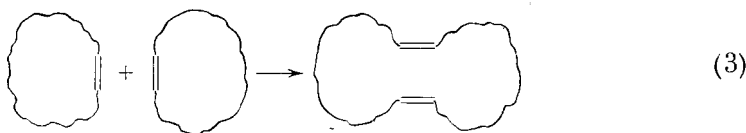
Рассмотрим, каким образом происходит рост макроциклов. В случае диоксолана было предположено, что взаимодействие двух мономеров приводит к образованию димера с двумя ацетальными связями



Вообще говоря, при взаимодействии n -мера с m -мером образуется $n+m$ -мер, содержащий $n+m$ -ацетальных групп.



Аналогичные реакции протекают в случае циклоолефинов и циклодиенов:



Подчеркнем, что при таком механизме n -мер содержит n активных групп (или $2n$ в случае циклоолефинов), по которым возможна реакция.

Внутримолекулярная реакция взаимодействия двух групп в макроцикле приводит к распаду большого цикла на два меньших, т. е. реакции (1)–(3) являются обратимыми.

Скорость изменения концентрации циклического x -мера P_x дается уравнением:

$$\frac{dP_x}{dt} = \frac{1}{2} k_2 \sum_{i=1}^{x-1} i(x-i) P_i P_{x-i} - k_2 x P_x M_0 - \frac{1}{2} k_1 x P_x \sum_{i=1}^{x-1} f_x^i + \\ + k_1 \sum_{i=1}^{\infty} (x+i) P_{x+i} f_{x+i}^x, \quad (4)$$

где первый и второй члены правой части учитывают бимолекулярное образование и расход P_x ; третий член учитывает мономолекулярный расход P_x ; четвертый — мономолекулярное образование P_x из циклов размера, больших x . Бимолекулярная константа скорости k_2 относится к взаимодействию двух групп разных циклов. f_x^i — вероятность нахождения i -ой и данной связи в цикле размера x на расстоянии, необходимом для протекания реакции, константа скорости которой равна k_1 . Предположим, что константы k_1 и k_2 не зависят от размера цикла.

Функция распределения вероятности нахождения i -го сегмента от данного в макроцикле размера x на расстоянии r имеет вид ^(13, 14)

$$f_x^i(r) = \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \left(\frac{x}{i(x-i)} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3r^2}{2b^2} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{x-i} \right) \right\}, \quad (5)$$

где b — длина сегмента. Для протекания внутримолекулярной реакции циклизации необходимо, чтобы сегменты находились внутри малого объема v_s ($r \sim b$); при этом $\exp \left\{ -\frac{3r^2}{2b^2} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{x-i} \right) \right\} \approx 1$. Подставим (5) в (4) и

после преобразований получим:

$$\frac{dP_x}{dt} = \frac{1}{2} k_2 \sum_{i=1}^{x-1} i(x-i) P_i P_{x-i} - k_2 x P_x M_0 - 2k_1 v_s \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} x P_x + \\ + k_1 v_s \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \sum_{i=1}^{\infty} (x+i) P_{x+i} \left(\frac{x+i}{x \cdot i} \right)^{3/2}. \quad (6)$$

Будем искать стационарное решение $dP_x/dt=0$. Решением уравнения (6) является функция

$$P_x = \frac{1}{\varepsilon} \frac{e^{-\alpha x}}{x^{5/2}}, \quad (7)$$

где

$$\varepsilon = \frac{k_2}{k_1 v_s (3/2\pi b^2)^{3/2}}. \quad (8)$$

Параметр α определяется из условия

$$\sum x P_x = M_0, \quad (9)$$

где M_0 — исходная концентрация мономера.

Получим выражение (7) другим, термодинамическим способом, на основании решеточной модели Хаггинса. Для этого получим выражение для энтропии макроциклов в растворе. Расчет проведем аналогично ⁽¹⁵⁾. Число возможных расположений $i+1$ -го макроцикла степени полимеризации x в решетке равно произведению числа возможных расположений линейной полимерной молекулы

$$v_{i+1} = (N_0 - xi) \gamma (\gamma - 1)^{x-2} \left(\frac{N_0 - xi}{N_0} \right)^{x-1}, \quad (10)$$

где N_0 — число клеток в решетке, γ — координационное число, и вероятности нахождения ее концов рядом $W(r \sim b)$ с весом $1/x$, так как все сегменты не-различимы (x в данном случае коэффициент симметрии макроцикла):

$$W(r \sim b) = \left(\frac{3}{2\pi b^2 x} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3r^2}{2b^2 x} \right) v_s \approx \left(\frac{3}{2\pi b^2 x} \right)^{3/2} v_s. \quad (11)$$

Статистическая вероятность раствора P макроциклов степени полимеризации x равна

$$\Omega = \frac{1}{P!} \prod_{i=1}^P v_i.$$

Конфигурационная энтропия равна $S = R \ln \Omega$ и окончательное выражение для энтропии раствора макроциклов, содержащего $P_1, P_2, \dots$ молекул степени полимеризации 1, 2, ... имеет вид

$$S = -R \left\{ N_1 \ln \frac{N_1}{N_0} + \sum_{x=1} P_x \ln \frac{P_x}{N_0} - \sum_{x=1} (x-1) P_x \ln \left(\frac{\gamma-1}{e} - \sum_{x=1} P_x \ln \left[\left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \frac{v_s}{x^{3/2}} \right] \right) \right\}, \quad (12)$$

где N_1 — число клеток с молекулами растворителя. Равновесное распределение макроциклов найдем из минимума свободной энергии $\partial S / \partial P_x = 0$ по методу множителей Лагранжа при условии (9). Окончательное распределение имеет вид

$$P_x = \frac{N_0}{\gamma-1} \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} v_s \frac{e^{-\alpha x}}{x^{3/2}}, \quad (13)$$

где α определяется из условия (9).

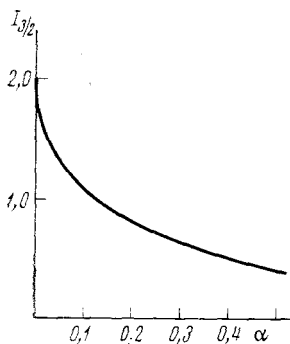
Уравнения (13) и (7) аналогичны, т. е. кинетический и термодинамический выводы приводят к одной и той же зависимости равновесного распределения макроциклов от степени полимеризации.

Рассмотрим условие (9); для этого запишем его в виде

$$I_{3/2} = \int_1^{\infty} \frac{e^{-\alpha x}}{x^{3/2}} dx = \frac{M_0(\gamma-1)}{N_0} \left(\frac{2\pi b^2}{3} \right)^{3/2} \frac{1}{v_s}, \quad (14)$$

заменяв суммирование интегрированием. Интеграл слева сходится для всех $\alpha > 0$; при этом его значение $< 2,0$ ($I_{3/2} = 2,0$ при $\alpha = 0$)*. При этом каждому α соответствует свое значение M_0 ; α уменьшается при увеличении M_0 . Однако правая часть (14) может быть больше 2,0 при достаточно больших M_0 и γ . Для того чтобы интеграл $I_{3/2}$ был также больше чем 2,0, необходимо, чтобы $\alpha < 0$; при этом верхний предел интегрирования должен быть заменен на M_0 — общее число мономерных звеньев в системе. В соответствии с (14) на рис. 1 приведена зависимость $I_{3/2}$ от α . При $\alpha < 0$ величина $I_{3/2}$ очень сильно зависит от α . Например, для $M_0 = 7 \cdot 10^{20}$ величина $I_{3/2} = 1,05$ при $\alpha = -3 \cdot 10^{-20}$; $I_{3/2} = 50$ при $\alpha = -4 \cdot 10^{-20}$.

Рис. 1. Зависимость $I_{3/2}$ от α



На рис. 2 приведены зависимости средневесового $\bar{P}_w$ и среднечислового $\bar{P}_n$ молекулярных весов от M_0 . Среднечисловой молекулярный вес слабо зависит от концентрации мономера и не превышает 3 при любых концентрациях мономера. Для средневесового молекулярного веса наблюдается резкая зависимость при критической концентрации мономера, опре-

* Суммирование в (14) при $\alpha = 0$ дает значение 2,6 вместо 2,0 при интегрировании.

деляемая соотношением

$$\frac{M_0}{N_0}(\gamma-1) \left(\frac{2\pi b^2}{3} \right)^{3/2} \frac{1}{v_s} \sim 2. \quad (15)$$

Если $(3/2\pi b^2)^{3/2} v_s \sim 2-3$, то аномальное возрастание средневесового молекулярного веса должно наблюдаться при $M_0/N_0 \sim 5/\gamma$. По-видимому, именно с этим связано аномально большое значение средневязкостного молекулярного веса полициклопентена ⁽¹⁶⁾.

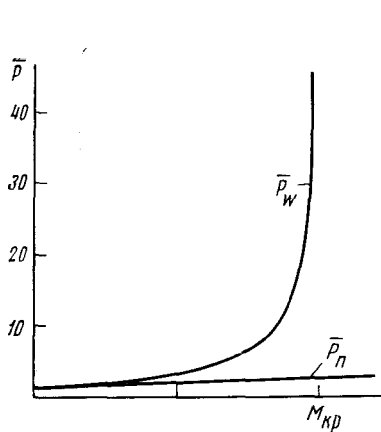


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость средневесового ($\bar{P}_w$) и среднечислового ($\bar{P}_n$) молекулярных весов от M_0

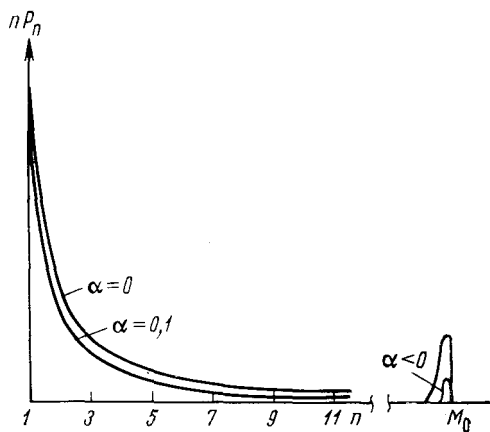


Рис. 3

Рис. 3. Весовая функция распределения nP_n циклических макромолекул

На рис. 3 представлена функция распределения P_x для различных α . При $\alpha > 0$, т. е. при $M_0/N_0 < 5/\gamma$ концентрация макроциклов монотонно уменьшается при увеличении размера цикла, приближаясь к распределению $P_x \sim x^{-5/2}$ ($\alpha=0$). Дальнейшее увеличение концентрации мономера ($M_0/N_0 > 5/\gamma$) приводит к появлению макроциклов гигантских размеров, так что весь избыточный мономер собирается в эти гигантские макроциклы.

Таким образом, теория предсказывает некоторое критическое явление в процессе образования макроциклов. Следует иметь в виду, что сверхвысокомолекулярный хвост функции распределения по многим причинам формула (13) описывает неверно. Однако мы хотели бы обратить внимание на существование самого факта критического явления. Количественное описание функции распределения в критической точке и при более высоких значениях M_0 дело более строгой теории.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953. ² В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопан, ДАН, т. 161, 154 (1965). ³ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968. ⁴ S. G. Entelis, G. V. Korovina, Makromol. Chem., v. 175, № 4, 1253 (1974). ⁵ Ал. Ал. Берлин, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., т. Б9, 61 (1967). ⁶ H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., v. 18, 1600 (1950). ⁷ J. F. Brown, G. M. J. Stusarczuk, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 931 (1965). ⁸ J. M. Andrews, J. A. Semlyen, Polymer, v. 13, 142 (1972). ⁹ J. M. Andrews, F. R. Jones, J. A. Semlyen, Polymer, v. 15, 420 (1974). ¹⁰ P. H. Plesch, Br. Polym. J., v. 5, 1 (1973). ¹¹ N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. Polym. Sci., A1-5, 2209 (1967). ¹² E. Wasserman, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 3286 (1968). ¹³ B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., v. 17, 1301 (1949). ¹⁴ О. Б. Птицын, ЖФХ, т. 31, 1091 (1957). ¹⁵ С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965. ¹⁶ R. J. Minchak, H. Tucker, Preprints. Boston Polymer Symposia, v. 13, 885 (1972).