

线型高聚物分子量分布函数的另一种推导方法*

张星辉¹ 王骏^{2**}

(¹西南交通大学应用物理系 成都 610031) (²成都市科学技术局 成都 610012)

摘要 针对自由基聚合歧化终止和偶合终止两类机理生成的线型高聚物,应用统计物理的基本原理,对其分子量分布重新进行了理论推导,其方法简洁清晰,无须任何附加假定,导出 Flory-Schulz 分布.结果有助于从另一方面理解 Flory-Schulz 分布的物理学基础.

关键词 线型高聚物, 自由基聚合, 分子量分布函数, Flory-Schulz 分布

聚合物的多分散性可用分子量分布来表示,它反映聚合物不同组分的相对含量,高分子科学的前驱者^[1]曾导出了其分子量分布服从一种简单的函数形式,称之为 Flory-Schulz 分布或最可几分布.目前表征聚合物分子量分布主要有基于实验的分布曲线法、模型函数法.这些方法都是根据特定实验将聚合物试样分成若干分子量不同的级份,经过数据处理,从而得到试样的分子量分布曲线或模型函数.理论研究聚合物分子量分布主要用统计方法,目前结合特定的聚合反应已将概率论用于研究缩聚^[2]、加聚^[3,4]、共聚^[5]、交联^[6]等多种高分子化学反应.通常是解微观动力学方程得到分子量分布、链段分布、支化度分布等分布函数^[7].本文将运用物理学的观点,力求在统计物理的框架下解释自由基聚合线型高聚物分子量分布基本规律.

若在自由基均相溶液聚合中,所生成的聚合物完全溶于溶剂中形成高分子溶液,在低转化率和无链转移和支化的条件下,可以避免凝胶效应,满足 Flory-Schulz 分布的要求.自由基均相溶液聚合,在低转化率的情形下,可以认为形成高分子溶液为稀溶液,在稀溶液中,高分子处于无扰状态,是以一个个松懈的链球散布在纯溶剂中,链球占有一定的体积而不能相互贯穿.稀溶液中的各个级份的聚合物分子,其聚合度为 x ,分子数为 N_x 构成体系的一个全同子系,其分布应满足自然界的基本规律——最可几分布,我们将以此作为研究的对象.

1 理论部分

在热、光或辐射能的作用下,烯类单体有可能形成自由基而进行聚合.但通常是加入特殊化合物引发剂来产生自由基.自由基聚合反应主要包括链引发、链增长、链转移和链终止等基元反应.一般情况下,生成聚合物的自由基终止方式主要包括双基歧化终止和双基偶合终止.

1.1 双基歧化终止的分布函数

处于稀溶液中各个级份的自由基活性链,在一定的温度 T 、压力 P 和反应程度 p 条件下,在微弱作用下进行的化学反应,将保证体系最终处于最可几分布状态,对于无链转移和支化的条件下,歧化终止自由基高聚物体系,从自由基活性链到聚合物分子的终止方程为:

$$R - (M)_i^* + R - (M)_j^* = R - (M)_i + R - (M)_j$$
可设生成各种级份分子的分子量为 $RM_1, RM_2, RM_3, \dots, RM_n$, 式中 R 为引发剂残基,根据聚合机理,在歧化终止时,生成的聚合物,都是通过一种方式,即某链自由基夺取另一链自由基上的氢原子发生歧化反应,相互终止活性,形成二个聚合物分子,所以形成的聚合物分子总数等于链自由基总数 N , W 为生成的各个级份聚合物质量总和.在满足总分子数(1)式和总质量(2)式不变的条件

$$\sum_{x=1}^n N_x = N \quad (1)$$

* 2004-05-24 收稿, 2004-10-18 修稿; 四川省应用基础研究计划基金资助项目(基金号 03JY029-063-2);

** 通讯联系人, E-mail: wangjun1000@163.com

$$\sum_{x=1}^n N_x R M_x = W \quad (2)$$

对应的分子数 $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$, 为一种分配方式; 而 $N'_1, N'_2, N'_3, \dots, N'_n$, 为另一种分配方式.

我们仅研究其中任一种分配方式, 由于不同聚合度分子是可分辨的, 交换分子给出系统不同的微观状态. 将 N 个分子加以交换, 不管其聚合度是否相同, 交换数为 $N!$. 在这交换数中应除去聚合度相同 N_x 个分子的交换数 $N_x!$, 根据排列组合实现这一过程其中一种分配的方法数或微观状态数(热力学几率)^[8]为:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{x=1}^n N_x} \quad (3)$$

若总分子数和各个级份分子数都是一个很大的数目, 最可几分布的 $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$ 的数值可以使 Ω 产生最大值, 而稍许偏离这个分布将使 Ω 值显著下降. 由(1)、(2)所规定的必要条件就能确定最可几分布函数为:

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N \ln N - N - \sum_{x=1}^n (N_x \ln N_x - N_x) \\ &= N \ln N - \sum_{x=1}^n N_x \ln N_x \end{aligned}$$

$$\delta \ln \Omega = \sum_{x=1}^n \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_x} \right) \delta N_x = - \sum_{x=1}^n \ln N_x \delta N_x$$

由

$$\delta \sum_{x=1}^n N_x = \delta N = 0 \text{ 和}$$

$$\delta \sum_{x=1}^n N_x R M_x = \delta W = 0 = \sum_{x=1}^n M_x \delta N_x$$

得到

$$\ln N_x^* + \alpha + \beta M_x = 0$$

式中 α, β 为拉格朗日待定因子, 从而有

$$N_x^* = e^{-\alpha - \beta M_x}$$

满足上式的分布叫做最可几分布, 由于它不同一般的分布, 故加“*”以示区别. 又因

$$\sum_{x=1}^n N_x^* = N = \sum_{x=1}^n e^{-\alpha} e^{-\beta M_x}$$

故

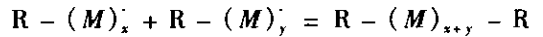
$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x}}$$

所以歧化终止自由基型高聚物最可几数量分布函数表示式为:

$$N_x^* = \frac{N e^{-\beta M_x}}{\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x}} = \frac{N_0 (1-p) e^{-\beta M_x}}{\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x}} \quad (4)$$

1.2 双基偶合终止的分布函数

对于无链转移和支化的条件下, 偶合终止自由基高聚物体系, 从自由基活性链到聚合物分子的终止方程为:



可设生成各种级份分子的分子量为 $R M_1 R, R M_2 R, R M_3 R, \dots, R M_n R$, 式中 R 为引发剂残基, 根据聚合机理, 在偶合终止时, 生成聚合度为 x 的聚合物, 存在着许多可能偶合情况. 通过单体自由基聚合度为 1 和聚合度为 $(x-1)$ 的自由基偶合终止而成, 也可由聚合度为 2 和聚合度为 $(x-2)$ 的自由基偶合等. 即 $1 + (x-1), 2 + (x-2), \dots, x/2 + (x-x/2)$, 这种可能的偶合方式共有 $x/2$ 种, 生成 N_x 个这种分子共有 $(x/2)^{N_x}$ 种可能的偶合方式. 同时两链自由基形成一个聚合物分子, 所以形成的聚合物分子总数等于链自由基总数 N 的一半, W 为各个级份高分子质量总和. 在满足总分子数(5)式和总质量(6)式不变的条件

$$\sum_{x=1}^n N_x = N/2 \quad (5)$$

$$\sum_{x=1}^n N_x 2R M_x = W \quad (6)$$

对应的分子数 $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$, 为一种分配方式, 各种可能偶合方式为:

$$\prod_{x=1}^n \left(\frac{x}{2} \right)^{N_x} \quad (7)$$

而 $N'_1, N'_2, N'_3, \dots, N'_n$, 为另一种分配方式, 各种可能偶合方式为:

$$\prod_{x=1}^n \left(\frac{x}{2} \right)^{N'_x} \quad (8)$$

我们仍然研究其中任一种分配方式, 由于不同聚合度分子是可分辨的, 交换分子给出系统不同的微观状态. 将 $(N/2)$ 个分子加以交换, 不管其聚合度是否相同, 交换数为 $(N/2)!$. 在这交换数中应除去聚合度相同 N_x 个分子的交换数 $N_x!$, 根据排列组合实现这一过程其中一种分配的方法数或微观状态数(热力学几率)为:

$$\Omega = \frac{\left(\frac{N}{2} \right)!}{\prod_{x=1}^n N_x!} \prod_{x=1}^n \left(\frac{x}{2} \right)^{N_x} \quad (9)$$

同理可得偶合终止自由基线型高聚物最可几数量分布函数:

$$N_x^* = \frac{(N/2)xe^{-\beta M_x}}{\sum_{x=1}^n xe^{-\beta M_x}} = \frac{[N_0(1-p)/2]M_x e^{-\beta M_x}}{\sum_{x=1}^n M_x e^{-\beta M_x}} \quad (10)$$

注意(1)式和(5)式可按反应程度或成键几率进行理解(p = 已反应的双键数目/起始的双键数目 = 反应程度或成键几率),即

$$p = \frac{(N_0 - N)}{N_0} \text{ 和 } N = \sum_{x=1}^n N_x = N_0(1-p)$$

式中反应程度 p 为常数, N_0 为初始单体数, 则 N 为常数, $N/2$ 也为常数. (2)式和(6)式为体系的质量守恒, 这是化学反应的基本规律. 另外, 在运用拉格朗日乘子法求最可几分布函数时有

$$\delta \sum_{x=1}^n N_x R M_x = \delta W = 0 = \sum_{x=1}^n M_x \delta N_x \text{ 或}$$

$$\delta \sum_{x=1}^n N_x 2R M_x = \delta W = \sum_{x=1}^n M_x \delta N_x = 0$$

由此可见引发剂残基 R 可从方程式中消去, 因而其对分子量分布的贡献可忽略不计.

2 结果与讨论

2.1 歧化终止自由基高聚物体系

由数量分布函数(4)可得数均聚合度 \bar{X}_n 、数均分子量 \bar{M}_n 、重均分子量 \bar{M}_w 、重均聚合度 \bar{X}_w 与反应程度 p 之间的关系:

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{\sum_{x=1}^n N_x^*} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{(1-p)} \quad (11)$$

令

$$S_n = \sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x} = \frac{e^{-\beta M_1}(1 - e^{-n\beta M_1})}{(1 - e^{-\beta M_1})}$$

$$= \frac{e^{-\beta M_1}}{(1 - e^{-\beta M_1})} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (12)$$

于是

$$\frac{\partial S_n}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x} \right) = - \frac{M_1 e^{-\beta M_1}}{(1 - e^{-\beta M_1})^2} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (13)$$

由(12)式和(13)式得

$$\bar{M}_n = \bar{X}_n M_1 = \frac{\sum_{x=1}^n N_x M_x}{N} = \frac{\sum_{x=1}^n M_x e^{-\beta M_x}}{\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x}}$$

$$= - \frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x} \right)}{\left(\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x} \right)} = \frac{M_1}{(1 - e^{-\beta M_1})} \quad (14)$$

比较(11)式和(14)式得

$$e^{-\beta M_1} = p \quad (15)$$

$$\bar{M}_w = \bar{X}_w M_1 = \frac{\sum_{x=1}^n N_x M_x M_x}{\sum_{x=1}^n N_x M_x} = - \frac{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x} \right)}{\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x} \right)}$$

$$= \frac{M_1(1 + e^{-\beta M_1})}{(1 - e^{-\beta M_1})} = \frac{M_1(1 + p)}{(1 - p)} \quad (16)$$

由此得到 Flory-Schulz 最可几数量分布函数(17)式和多分散系数(18)式:

$$N_x^* = \frac{N e^{-\beta M_x}}{\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x}} = \frac{N_0(1-p)(1 - e^{-\beta M_1}) e^{-\beta M_x}}{e^{-\beta M_1}}$$

$$= N_0(1-p)^2 p^{x-1} \quad (17)$$

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2 - (1 - e^{-\beta M_1})$$

$$= 1 + p \cong 2 \quad (p \rightarrow 1) \quad (18)$$

2.2 偶合终止自由基高聚物体系

由数量分布函数(10)可得数均聚合度 \bar{X}_n 、数均分子量 \bar{M}_n 、重均分子量 \bar{M}_w 、重均聚合度 \bar{X}_w 与反应程度 p 之间的关系:

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{\sum_{x=1}^n N_x^*} = \frac{2}{(1-p)} \quad (19)$$

又令

$$S_n = \sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x} = \frac{e^{-\beta M_1}(1 - e^{-n\beta M_1})}{(1 - e^{-\beta M_1})}$$

$$= \frac{e^{-\beta M_1}}{(1 - e^{-\beta M_1})} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (20)$$

于是

$$\frac{\partial S_n}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x} \right)$$

$$= - \frac{M_1 e^{-\beta M_1}}{(1 - e^{-\beta M_1})^2} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (21)$$

$$\frac{\partial^2 S_n}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x} \right)$$

$$= \frac{M_1^2 e^{-\beta M_1} (1 + e^{-\beta M_1})}{(1 - e^{-\beta M_1})^3} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (22)$$

$$\frac{\partial^3 S_n}{\partial \beta^3} = \frac{\partial^3}{\partial \beta^3} \left(\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x} \right)$$

$$= - \frac{M_1^3 e^{-\beta M_1} (1 + 4e^{-\beta M_1} + e^{-2\beta M_1})}{(1 - e^{-\beta M_1})^4} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (23)$$

故

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{\sum_{x=1}^n N_x M_x}{(N/2)} = \frac{\sum_{x=1}^n M_x^2 e^{-\beta M_x}}{\sum_{x=1}^n M_x e^{-\beta M_x}} \\ &= - \frac{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x})}{\frac{\partial}{\partial \beta} (\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x})} = \frac{M_1 (1 + e^{-\beta M_1})}{(1 - e^{-\beta M_1})} \quad (24) \end{aligned}$$

因有

$$\bar{M}_n \gg M_1 \text{ 和 } e^{-\beta M_1} = \frac{(\bar{M}_n - M_1)}{(\bar{M}_n + M_1)} \rightarrow 1 \quad (25)$$

由(24)式得

$$\frac{\bar{M}_n}{M_1} = \bar{X}_n = \frac{(1 + e^{-\beta M_1})}{(1 - e^{-\beta M_1})} \cong \frac{2}{(1 - e^{-\beta M_1})} \quad (26)$$

比较(19)式和(26)式得

$$e^{-\beta M_1} = p \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \bar{X}_w M_1 = \frac{\sum_{x=1}^n N_x M_x M_x}{\sum_{x=1}^n N_x M_x} = \frac{\sum_{x=1}^n M_x^3 e^{-\beta M_x}}{\sum_{x=1}^n M_x^2 e^{-\beta M_x}} \\ &= - \frac{\frac{\partial^3}{\partial \beta^3} (\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x})}{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\sum_{x=1}^n e^{-\beta M_x})} = \frac{M_1 (1 + 4e^{-\beta M_1} + e^{-2\beta M_1})}{(1 - e^{-\beta M_1})(1 + e^{-\beta M_1})} \\ &\cong \frac{6M_1}{2(1 - e^{-\beta M_1})} = \frac{3M_1}{(1 - p)} \quad (28) \end{aligned}$$

由此得到 Flory-Schulz 最可几数量分布函数(29)式和分散系数(30)式:

$$\begin{aligned} N_x^* &= \frac{[N_0(1-p)/2] M_x e^{-\beta M_x}}{\sum_{x=1}^n M_x e^{-\beta M_x}} \\ &= \frac{[N_0(1-p)/2] x (1 - e^{-\beta M_1})^2 e^{-\beta M_x}}{e^{-\beta M_1}} \\ &= (N_0/2)(1-p)^3 x p^{x-1} \quad (29) \end{aligned}$$

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{3}{2} - \frac{(1-p)^2}{2(1+p)^2} \cong \frac{3}{2} \quad (p \rightarrow 1) \quad (30)$$

以上的数量分布函数、聚合度、分散系数与 Shultz 运用概率方法,对自由基聚合在最可几分布条件下所得到的结果完全一致^[9].上述理论推导是取体系的最可几分布状态,从而避免了 Shultz

运用概率方法对聚合过程所作的稳态假定,因而物理意义更直观.另外,线型缩聚物的分子量分布函数可参照推导,在此类缩聚反应的链增长过程中,每一部产物都能独立存在,并能以同样的活性继续反应,缩聚反应中的交换反应也不影响分子量最可几分布,因而其热力学几率与双基歧化终止的加聚物一样.实验证明线型缩聚物的多分散系数多为 2 左右^[10],从而也说明了线型缩聚物分子量分布函数与双基歧化终止的加聚物一样的正确性.

2.3 偶合终止与歧化终止各占一半的自由基聚合高聚物体系

在无链转移和支化的条件下,从自由基活性链到聚合物分子,在满足总分子数(31)和总质量(32)不变的条件下:

$$\sum_{x=1}^n N_x = (N/2) + (N/4) = (3N/4) \quad (31)$$

$$\sum_{x=1}^n N_x M_x = W \quad (32)$$

对于其中的一种分配方式,各种可能偶合方式为:

$$\prod_{x=1}^n \left(\frac{x}{2}\right)^{\frac{N_x}{2}} \quad (33)$$

由于不同聚合度分子是可分辨的,交换分子给出系统不同的微观状态.将(3N/4)个分子加以交换,不管其聚合度是否相同,交换数为(3N/4)!.在这交换数中应除去聚合度相同 N_x 个分子的交换数 $N_x!$,同理根据排列组合实现这一过程其中一种分配的方法数或微观状态数(热力学几率)为:

$$\Omega = \frac{(3N/4)!}{\prod_{x=1}^n N_x!} \prod_{x=1}^n \left(\frac{x}{2}\right)^{\frac{N_x}{2}} \quad (34)$$

其最可几数量分布函数为:

$$N_x^* = \frac{(3N/4) x^{1/2} e^{-\beta x}}{\sum_{x=1}^n x^{1/2} e^{-\beta x}} \quad (35)$$

数均聚合度 \bar{X}_n 、重均聚合度 \bar{X}_w 、多分散系数 D 为:

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_{x=1}^n N_x x}{(3N/4)} = \frac{\sum_{x=1}^n x^{3/2} e^{-\beta x}}{\sum_{x=1}^n x^{1/2} e^{-\beta x}}$$

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-\beta x} dx = \frac{3}{4\beta^{5/2}} \sqrt{\pi} \\ & = \frac{\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-\beta x} dx}{\int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-\beta x} dx} = \frac{3}{2\beta} \quad (36) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{X}_w &= \frac{\sum_{x=1}^n N_x x^2}{\sum_{x=1}^n N_x x} = \frac{\sum_{x=1}^n x^{5/2} e^{-\beta x}}{\sum_{x=1}^n x^{3/2} e^{-\beta x}} \\ &= \frac{\int_0^{\infty} x^{5/2} e^{-\beta x} dx}{\int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-\beta x} dx} = \frac{15}{8\beta^{7/2}} \sqrt{\pi} \\ &= \frac{5}{2\beta} \quad (37) \end{aligned}$$

$$D = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{5}{3} \quad (38)$$

注意当 $n \rightarrow \infty$ 时, 求和近似可以积分替代, 作变量代换, 令 $x = y^2$, $dx = 2y dy$, 则有

$$\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-\beta x} dx = 2 \int_0^{\infty} y^2 e^{-\beta y^2} dy = -2 \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^{\infty} e^{-\beta y^2} dy$$

再作变量代换, 令 $t = \sqrt{\beta} y$, 得

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta y^2} dy = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt = \frac{1}{2\beta^{1/2}} \sqrt{\pi}$$

故

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-\beta x} dx &= 2 \int_0^{\infty} y^2 e^{-\beta y^2} dy = -2 \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^{\infty} e^{-\beta y^2} dy \\ &= -2 \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt \\ &= -2 \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{2\beta^{1/2}} \sqrt{\pi} = \frac{1}{2\beta^{3/2}} \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

同理可得

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-\beta x} dx &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{2\beta^{3/2}} \sqrt{\pi} = \frac{3}{4\beta^{5/2}} \sqrt{\pi} \\ \int_0^{\infty} x^{5/2} e^{-\beta x} dx &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{3}{4\beta^{5/2}} \sqrt{\pi} = \frac{15}{8\beta^{7/2}} \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

综上所述, 由于聚合物结构的复杂性, 其分子量具有多分散性特性, 聚合物分子量分布函数存在着多种理论, 但将高聚物分子的生成过程作为一个随机事件, 其物理、化学意义不明确. 因此, 这些理论应用范围有限. 本文从统计物理的基本原理出发, 从另一方面阐明了“Flory-Schulz 分布”的物理基础.

致谢: 感谢四川大学吴大诚教授详细地审阅了本文, 并与作者进行了有益的讨论; 感谢四川省科技厅对本研究计划的支持.

REFERENCES

- 1 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953. 317 ~ 326
- 2 Wu Dacheng(吴大诚). Polymer Communications(高分子通讯), 1985, (1): 1 ~ 5
- 3 Huang Jihong(黄继红), Xu Jie(徐洁). Journal of Beijing Institute of Petro-Chemical Technology(北京石油化学学院学报), 2000, 8(1): 71 ~ 74
- 4 Cao Guiping(曹贵平), Zhu Zhongnan(朱中南), Yue Huihui(乐慧慧), Zhang Minghua(张明华), Shen Jinghui(沈景慧). J Chem Engineering of Chinese Uni(高校化学工程学报), 1993, 7(2): 155 ~ 162
- 5 Verros G D. Polymer, 2003, 44(22): 7021 ~ 7032
- 6 Zhang Yiqun(张以群), Chen Xinfang(陈欣方), Tang Aoqing(唐敖庆). Chem J Chinese Uni(高等学校化学学报), 1993, 14(1): 127 ~ 129
- 7 Feng Xinde(冯新德), Tang Aoqing(唐敖庆), Qiu Kunyuan(丘坤元), Shen Jiacong(沈家骢), Lin Shangan(林尚安), Chen Weizhu(陈伟朱), He Binglin(何柄林), Qian Renyuan(钱人元), Ma Dezhu(马德柱), Yu Tongyin(于同隐), Li Zhuomei(李卓美), Zeng Hanmin(曾汉民). Focus on the Polymer Chemistry and Physics(高分子化学与物理专论). Guangzhou(广州): Zhongshan University Press(中山大学出版社), 1984. 14 ~ 60
- 8 Wang Zhuxi(王竹溪). The Introduction to Statistical Physics(统计物理学导论). Beijing(北京): The People Education Press(人民教育出版社), 1965. 37 ~ 47
- 9 Pan Zuren(潘祖仁), Seng Jingwu(孙经武). Polymer Chemistry(高分子化学). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1980. 72 ~ 75
- 10 Rudin A. The Element of Polymer Science and Engineering(聚合物科学与工程学基本原理). Xu Zhixiang(徐支祥) tran. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1988. 54 ~ 57

AN ALTERNATIVE DEDUCTIVE METHOD FOR MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION FUNCTION OF LINEAR POLYMERS

ZHANG Xinghui¹, WANG Jun²

(¹ Department of Applied Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

(² Chengdu Municipal Science and Technology Bureau, Chengdu 610012)

Abstract The Flory-Schulz distribution or the most probable distribution was deduced in literature, for the molecular weight distribution functions of linear polymers synthesized by condensation and addition reactions in some simple cases. An alternative theoretical way for deducing these equations is given according to the most probable state by using the basic principle in statistical physics for two model systems of typical linear polymers, the forming of which obeys the mechanism of free radical termination by combination and disproportionation. Then the Flory-Schulz distribution is obtained quite naturally. This theoretical method is simple and easy without any additional supposition. It is hoped that this study could be helpful in understanding the physical foundation of the Flory-Schulz distribution.

Key words Linear polymer, Free radical polymerization, Molecular weight distribution function, Flory-Schulz distribution