

聚合度的统计理论

李景德

(物理学系)

摘要:

引入空基和空键的概念, 高分子的聚合可以用Ising模型来研究. 不同聚合度的分子和单体, 都是处于亚稳态, 其间的数目分布不能使用热平衡统计方法得到. 当出现催化作用时, 系统的稳定状态自由能极小. 对于单环, 因为位形空间的降温轨道不能到达有序状态的代表点, 聚合反应不可能给出大的单环产物. 对于含有 N 个结构单元的长链, 理论给出高温温度 $T_c = 2J/k \ln(\frac{1}{2}N)$. 理论结果与聚合物的聚合和解聚实验很好地符合.

一 空基和空键模型

观察 N 个点紧邻等距安置组成的一个一维有限格子, 它可以是一个单环, 也可以是一个长链, 其在三维空间的具体形态不必作更多的假定. 设每个点有两种可能状态, 用算符 σ 来描述. $\sigma_i = 1$ 表示第 i 个点上有一个由单体组成的结构单元, $\sigma_i = -1$ 表示这个点上的结构单元是一个空基, 空基是没有单体即事实上没有物质的空位. 参阅图1A, 图中用较粗的点表示 $\sigma = 1$ 的状态而用较小的点表示 $\sigma = -1$ 的状态. 系统的能量写为

$$E = - \sum_{(i,j)} J \sigma_i \sigma_j. \quad (1)$$

其中 (i,j) 表示对所有的紧邻求和. (1)式所描述的就是熟知的Ising^[1]模型. 当 N 个格点都是单体组成的结构单元, 即不出现空基时, 这个一维有限格子就代表一个完整的聚合度为 N 的聚合物分子. Ising模型的有序状态所描述的就是单体的聚合状态.

为了说明式中 J 的意义, 可以考虑将 N 个单体分配给图1中A和B两个子格子. 若第 i 个单体在B格子上则A格子相应格点上为空基, 若此单体在A格子上则B格子相应格点上为空基. 因此, 若某子系中单体数目为 p , 空基数目为 n , 则另一子系有 n 个单体和 p 个空基; 且 $p+n=N$. 图中的连线代表键, 这里只考虑紧邻相互作用. 单体与紧邻单体在聚合状态下的键能取为零, 单体与紧邻空基之间的键称为空键, J 就是一个空键的能量. 若某子系有 a 个空键, 则另一子系也有 a 个空键. 故代替(1)式可将系统的总能量写为

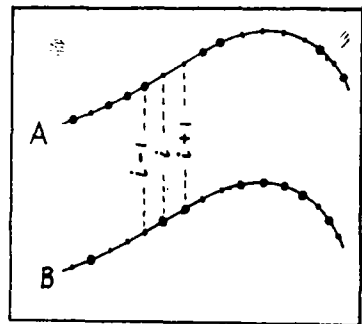


图1 空基模型

$$E = 2aJ, \quad (2)$$

显然, 只当 $p=0$ 或 N 时系统才有一个完整的聚合度为 N 的分子作为一个子系; 而另一子系则由 N 个空基组成为实际上没有物质的空分子。任何非有序状态都代表聚合度为 N 的分子不能组成。设具有能量(2)的状态数目即简并度记为 $g(p, a)$, 则配分函数

$$Z(p, a) = g(p, a) \exp(-2\beta aJ), \quad (3)$$

其中 $\beta = 1/kT$ 。

系统的自由能可以写为位形参数 p 和 a 的函数

$$F(p, a) = -\beta^{-1} \ln Z(p, a). \quad (4)$$

公式(2)至(4)是空基和空键模型的统计理论基础, 它实际上是 Ising 模型的一个具体应用。

在作进一步讨论之前, 必须对边界条件作必要的说明, 不同的边界条件将严重地影响统计方法, 从而给出完全不同的结果。下面将讨论三种不同的边界条件。第一种是循环边界条件, 即 N 个单体聚合成为一个闭合的大单环分子。这时(2)中的 a 只可能取偶的整数值⁽²⁾。第二种是自由边界条件, 即 N 个单体聚合成为一个长链分子。这时 a 可以取偶或奇数值。通常长链聚合物分子的两端还各有一个端基, 但是它们只在总能量中提供一个附加的常数项, 并不影响统计方法和结果。因此下面将略去这个附加常数, 即在计算中视为自由边界。在通常的晶格理论中, 还有第三种边界条件; 这时晶格被看成无穷。我们将不把无穷边界看成是独立的条件, 因为它可以在单环或长链中令 N 趋向无穷而得到。

二 亚稳态的处理方法

在热平衡统计理论中, 对 Ising 模型的处理方法是由配分函数计算能量的热平均值 $\langle E \rangle$ 。通过比热的奇异点来判断有序转变的出现。Ising 早期讨论了一维无穷格子的有序问题, Rao⁽²⁾介绍了应用循环边界条件的情况。热平衡统计理论表明一个无穷格子和一个大单环都是不可能有序的。对于自由边界条件, 不难计算出

$$Z = 2^N [\text{ch} \beta J]^{N-1}. \quad (5)$$

当 $N \gg 1$ 时, 有限长链的热平衡统计结果与单环一致。这说明 N 个单体装在容器内, 仅依靠热运动是无论如何不能自发聚合成任何形式的一个大分子。

这是化学方面熟知的事实。例如 N 个乙烯分子在容器内的热运动, 当温度不太高时, 热激发不足以打开乙烯分子中的双键而产生聚合反应。当温度太高时, 聚乙烯分子又显得不稳定而倾向于解聚了。在室温下, 乙烯分子以及具有各种聚合度 N 值的聚乙烯分子都处于不同的亚稳态。各亚稳态之间的粒子数目并不服从热平衡统计分布, 至少可以说要建立这种稳定的分布所须要的时间如此之长乃至事实上不可能达到。聚合物性质的许多转变都说明了类似的亚稳态是经常出现的。各亚稳态之间的热平衡能量分布既然不遵从统计规律, 计算热平均值 $\langle E \rangle$ 的方法也就完全失去意义。聚合反应必须借助于引发剂、催化剂等外加作用才能进行。在(2)至(4)中, 一组参数 (p, a) 描述一个亚稳态, 各亚稳态之间的过渡通过外加作用而引起。当存在外加作用时, 自由能极小的组态为稳

定态。因此聚合或解聚反应中的有序化问题归结为找寻 $F(p, a)$ 的极小。在这里, a 作为决定能量的参数, p 作为有序化参数, 一起保留在自由能的表示式中作为独立变数。

一组 (p, a) 值给出 (p, a) 平面上的一个点, 代表系统的一个亚稳态。所有可能的 (p, a) 值给出一个离散点集, 构成系统的位形空间。当存在外加作用时, 系统的稳定状态的代表点对应的 $F(p, a)$ 为极小。自由能的极小点与温度 T 有关。当 T 由无穷值连续下降时, 系统的稳定状态依次向相邻代表点过渡。所经历的点的连线给出 (p, a) 平面上的一条曲线, 称为降温轨道。系统的有序状态相应的代表点为

$$p = 0 \text{ 或 } N, a = 0.$$

其中, 因为 $p + n = N$ 为一定, 所以不再取 n 为自变数。

对于单环, Rao⁽²⁾在处理一维Ising模型时应用循环边界条件给出组合论公式

$$g(p, a) = \frac{p!}{(p - \frac{a}{2})! \frac{a}{2}!} \cdot \frac{(N - p)!}{(N - p - \frac{a}{2})! \frac{a}{2}!} \quad (6)$$

其中 a 只能为零或偶数。Rao视 $F(p, a)$ 为连续函数, 由偏微商得到自由能极小的条件为

$$p = n = \frac{N}{2}, \quad (7)$$

及 $a = N/1 + e^2\beta J.$ (8)

不难证明, 严格地应用分立数学方法也可以得到类似结果。图2给出了单环的位形空

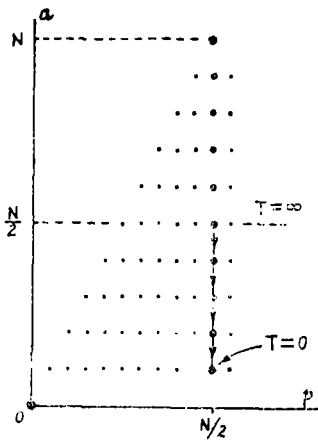


图2 单环的位形空间

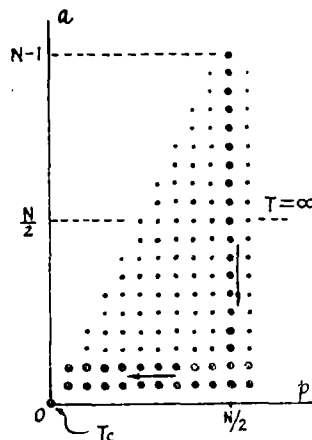


图3 长链的位形空间

间, 是排列成等腰三角形的一个离散点集。图中只画出了点集的左边部份, 右边部份是对称的, 没有全部画出。按照(7)和(8)给出的自由能极小状态用较大的点表示。图中还标明了 $T = \infty, 0$ 时相应的代表点, 附有箭头的连线就是降温轨道。

聚合反应表明单体是逐个地聚合起来的。两个或更多个单体同时加入聚合反应的几率至少可以认为能够忽略不计。因此降温轨道只能连结相邻的, 参数变化值为

$$|\Delta a| = 0 \text{ 或 } 2, \quad |\Delta p| = 0 \text{ 或 } 1$$

的较大的点。图2表明, 单环的位形空间不存在任何一组这样的自由能极小的较大的

点,使得降温轨道可以到达有序状态的代表点。理论表明,单环不可能有序;对于聚合物来说,位形空间降温轨道理论否定了聚合单环分子的可能性。这个结论也符合于实验事实。至今未能聚合成功 N 值大到可以使用统计方法的单环高分子。即使 N 等于二、三十的环状分子^[9]能够聚合成功,它们能否像苯环那样具有以 N 为周期的结构还是个问题。例如环己烷分子,它不是平面分子,其六个链节显然不完全等价。

三 长链的有序化

对于长链,在自由边界条件下,用类似于Rao的求单环简并度 g 的组合论方法,代替公式(6)可以得到

$$g(0,0) = g(N,0) = 1, \quad (9)$$

$$g(p,1) = 2, \quad g(p,2) = (N-2); \quad (10)$$

而当 $a > 2$ 时,对于奇 a 有

$$g(p,a) = \frac{2(p-1)(p-2)\cdots(p-\frac{a-1}{2})(n-1)(n-2)\cdots(n-\frac{a-1}{2})}{(\frac{a-1}{2})! (\frac{a-1}{2})!} \quad (11)$$

$$\text{偶} a \text{ 有 } g(p,a) = \frac{(N-a)(p-1)(p-2)\cdots(p-\frac{a-2}{2})(n-1)(n-2)\cdots(n-\frac{a-2}{2})}{(\frac{a}{2})! (\frac{a-2}{2})!} \quad (12)$$

显然,长链的简并度公式与单环完全不同。但是,如果采用连续化的数学方法,视 $g(p,a)$ 为连续函数,由(11)和(12)仍将得到与单环一致的结果(7)和(8)。这种一致是由于对待断续的物理问题采用连续数学方法而造成的形式上的假像;长链的结果(10)是单环所不可能有的,连续化数学方法不能把(9)至(12)统一起来。必须采用严格的分立数学方法作进一步的讨论。

由(3)和(4)知在恒定温度下 $F(p,a)$ 的极小相应于 $g(p,a)$ 的极大。由(10)知当 $a \leq 2$ 时 g 与 p 无关,即可以认为每一个点 $(p,1)$, $(p,2)$ 都是 F 的极小点。参阅图3,这就提供了一组点使得降温轨道可以通过它们到达有序状态 $p=0$ 或 N 。对于 $a > 2$,将(11)和(12)式的分子分别改写为

$$2(np - N + 1)(np - 2N + 4)\cdots(np - \frac{a-1}{2}N + [\frac{a-1}{2}]^2),$$

$$\text{和 } (N-a)(np - N + 1)(np - 2N + 4)\cdots(np - \frac{a-1}{2}N + [\frac{a-2}{2}]^2).$$

注意两式中每一因子都是正的,当 a 为一定时 $g(p,a)$ 的极大出现于分子的所有因子同时为极大,即 np 为极大。但 $n+p=N$ 为一定,故自由能极小点出现于

$$n = p = \frac{N}{2}, \quad a > 2 \text{ 且 } N \text{ 为偶}, \quad (13)$$

$$\text{或 } p = \frac{N+1}{2}, \quad a > 2 \text{ 且 } N \text{ 为奇}. \quad (14)$$

图3给出了长链的位形空间,仍用较大的点表示自由能极小的态。比较图3和图2可以看出两者的主要区别之一为 $a \leq 2$ 时的自由能极小点的分布。长链的这种分布使得降温轨道有可能依次通过相邻的较大的点而到达有序状态如图3中箭头所示。图中假设了 N 为偶,对于奇 N ,可以得到类似的结论。

公式(3)表明,温度变化通过 a 的变化来改变稳定状态相应的代表点。求出点 $(\frac{N}{2}, a)$ 与邻近 a 值的点所具有的

$$g(\frac{N}{2}, a) \exp(-2\beta aJ)$$

值之比,令此比值等于1,就得到降温轨道通过此点时的 β 值。图3标明了 $T = \infty$ 时的代表点位置。当温度下降至

$$2\beta J = \ln \frac{N}{a}, \quad a = 4, 6, 8, \dots \quad (15)$$

时出现的过渡为

$$(a+1) \rightarrow a \rightarrow (a-1). \quad (16)$$

这说明除了恰在(15)规定的某些分立温度点之外,自由能极小的 a 均为奇数。而对于单环,前面已指出恰巧不容许出现奇数的 a 。当温度继续下降至 T_c ,

$$T_c = 2J/k \ln \frac{N}{2} \quad (17)$$

时,出现的过渡为

$$a = 3 \rightarrow a = 2 \rightarrow a = 1 \rightarrow a = 0. \quad (18)$$

其中,当 $a = 2$ 或 1 时系统还可以按 $4p = \pm 1$ 方式改变 p 值。因此 $T < T_c$ 时系统的降温轨道终止于 $p = 0$ 或 N 的完全有序状态。(17)给出的 T_c 就是有序化转变温度。

前面分别讨论了循环边界条件和自由边界条件两种不同情况,得到了完全不同的结果。现在再来讨论无穷边界条件;对于无穷长链,令 $N = \infty$,得到 $T_c = 0$ 。这说明,无限长链不可能出现有序化;这与无限大单环的结论一致。

四 数均聚合度

下面再将有限长链的理论结果与实验作一比较。按照(17),在温度 T 时进行的反应能够达到的最大聚合度

$$N_0 = 2e^{2J/kT}. \quad (19)$$

通常,由于反应的动力学机制和条件的影响,产物中每个分子的聚合度 N 均不一定能够达到可能的最大值 N_0 。设有分布函数 $\phi(N/N_0)$,则数均聚合度

$$\bar{N} = \int_0^1 \phi(N/N_0) N d(N/N_0).$$

$$\text{令} \quad \int_0^1 \phi(x) x dx = \alpha, \quad (20)$$

α 是0至1之间的某个数,由反应机制决定。于是

$$\bar{N} = 2\alpha e^{2J/kT}, \tag{21}$$

或
$$\ln \frac{\bar{N}}{2\alpha} = \frac{2J}{kT}. \tag{22}$$

若单体的分子量为 m ，则聚合物的数均分子量 $\bar{M} = \bar{N}m$ ，对于 \bar{M} 有类似于(21)和(22)的关系式。这些结果与实验完全一致。

Dainton和Irin^[4]从简单的热力学考虑说明了存在一个最高温度 T_c ，当 $T > T_c$ 时聚合反应不能进行。实验上通常称 T_c 为高限温度(ceiling temperature)。公式(17)给出了 T_c 的统计解释，聚合物生产中熟知的高限温度就是相变理论中的有序化转变温度。

在阳离子聚合反应中，许多情况下都由实验得出了公式(22)中 $\ln \bar{N}$ 与反应温度 T 的倒数的线性关系^[5,6]。对于聚苯乙烯，Schulz和Huseman^[7]曾得到经验公式

$$\bar{M} = K e^{\frac{5700}{RT}}. \tag{23}$$

这个实验结果与理论公式(21)完全一致。图4给出了聚2-甲基丙烯酸甲酯的数均分子量的四组实验结果。数据取自Strain给出的实验曲线^[8]。图中的数字注明了聚合反应中

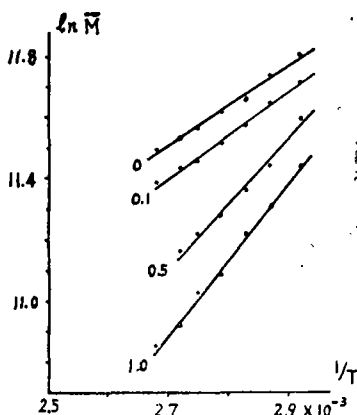


图4 催化剂的作用

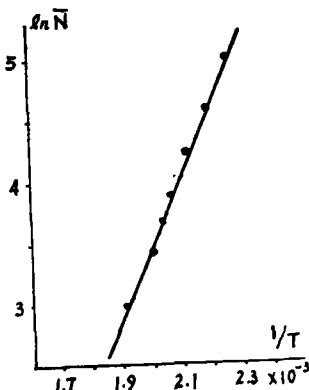


图5 解聚反应

作为催化剂加入的过氧化二苯甲酰的百分比值。四组数据都给出了 $\ln \bar{M}$ 与 $1/T$ 的很好的线性关系。不同的催化剂比例数使得分布函数 $\phi(N/N_0)$ 有所不同，所以四条直线与纵坐标轴的截距不同，即相应的 α 值不同。不同直线的斜率稍有差别是因为反应在溶液中进行。加入不同份量的催化剂改变了溶液的性质，因而每个单体的聚合能 $2J$ 稍有变化。

图5给出了聚氧化甲醛的解聚温度 T 与聚合度 \bar{N} 的关系，实验数据取自资料^[9]给出的曲线。可以看出， \bar{N} 值小到20时 $\ln \bar{N}$ 与 $1/T$ 的线性关系仍很好地成立。解聚反应的产物表明，在各种 N 值的聚合物中， N 值越低的分子越稳定，而以二聚物最为稳定。按照(17)，如果定性以 T_c 的高低标著分子的稳定程度，则当 $N = 2$ 时 $T_c = \infty$ ，可以说明上述实验结果。

五 讨 论

由如此简单的空基统计模型,应用降温轨道方法得到的理论结果,能够在这样广泛程度上与实验一致,可以认为是满意了。理论的意义在于将Ising模型推广应用到处理亚稳态,解决了有限长链的一维有序转变问题。事实上一维有序是广泛存在的现象,而且有序的方式不见得比三维情况少。例如头对尾的顺序同构、侧基的全同立构、主链连接的顺反式异构、共聚物的合金式有序等等。甚至,一维铁电有序也是可能的^[10]。然而,所有这些都是涉及亚稳态的问题。

统计方法和结果很大程度上决定于边界条件。位形空间降温轨道理论证明了无限边界条件与循环边界条件的效果一致。这是显然的,一个无限长直线与园周拓扑等价,但是两者与一个有限长线段并不拓扑等价。从基本的热力学考虑^[2],若某一维系统中有 N 个有序取向的自旋,当其中一个自旋反向时自由能变化

$$\Delta F = 2J - kT \ln N. \quad (24)$$

当 N 不太大时 $\Delta F > 0$,因而有序态是稳定的。这种考虑太简单了,只说明一维有序的可能性。(24)中没有计入边界条件,其适用范围显得含糊不清。而且,如果系统处于亚稳态,即若一个自旋反转不仅需要能量 $2J$,而且还要克服比 $2J$ 高得多的位垒时,这种考虑方式就成问题了。

参 考 文 献

- [1] E. Ising, *Z. Physik*, 31(1925), 253.
- [2] C.N.R. Rao, K. J. Rao, *Phase Transitions in Solids*, (1978), 179.
- [3] E. W. Spanagel, W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, 57(1935), 935.
- [4] F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Nature*, 162(1948), 750.
- [5] P. Meares, *Polymers*, (1965), Ch. 4, 100; Ch. 3, 72.
- [6] D. C. Pepper, *Quart. Rev.*, 8(1954), 88.
- [7] G. V. Schulz, E. Huseman, *Z., Phys. Chem.*, B36 (1937), 194; B39(1938), 246.
- [8] D. E. Strain, *Ind. Eng. Chem.*, 30 (1938), 345.
- [9] Г. Штаудингер, *Высокомолекулярные Органические Соединения*, (1935), Стр. 237.
- [10] M. A. Marcus, *Ferroelectrics*, 40(1982), 29.

Statistical Theory of the Degree of Polymerization

Lee Jingde

Abstract

Introducing the concepts of empty group and empty bond, the degree of polymerization of a high molecule can be studied with Ising model of metastable states. In which the statistical theory on thermal equilibrium can no longer be used. The system is stable when the free energy has minimum in the appearance of activating agents. For a cyclic chain, since the lower temperature orbit can not reaches the representation point of ordering state in configuration space, the polymerization is impossible. But for a long chain containing N structural units, the theory results that the ceiling temperature $T_c = 2J/k\ln\frac{N}{2}$. The results are in good agreement with experiments for polymerization and dissociation of polymers.