活性聚合中的单体链转移反应

颜 德 岳

(上海化工学院四川分院)

一系列实验事实表明,在一些活性聚合反应体系中存在着单体链转移反应[1,2]. Kyner等[3]最先用非稳态法对这一问题进行了理论处理,求得了体系中活性链的分子量分布函数. 稍后,Nanda[4]又进一步求出了单体链转移形成的死的聚合物的分子量分布函数. 然而 Nanda 的公式过于复杂,该作者认为,当聚合度较大时,不易用这样的公式来作数值计算. 于是他们又用"理想统计处理"方法[4]和稳态法[5,6]来推导上述分子量分布函数的近似解. Nanda 等亦曾将他们的公式化简[7],但其结果是错误的. 在本文中,我们根据前人的反应动力学方程,解决了活性聚合中的单体链转移问题,求得的分子量分布函数比前人的公式大为简化,便于进行数值计算,是有关动力学微分方程的最简单的严格解.

令 I_0 和 M_0 分别代表引发剂和单体的有效投料浓度,I 和 M 分别为反应过程中引发剂和单体的残余浓度;令 N_n^* 和 N_n' 分别代表在反应中生成的聚合度为 n 的活性链的浓度和死的 n 聚体的浓度. 于是当聚合反应中存在链引发、链增长和单体链转移反应时,其反应方程如下:

$$I + M \xrightarrow{k_i} N_1^*, \quad N_n^* + M \xrightarrow{k_p} N_{n+1}^*, \quad N_n^* + M \xrightarrow{k_t} N_n' + N_1^*.$$

若令 N_n 代表体系中所有 n 聚体的浓度,则

$$N_n = N_n^* + N_n'. \tag{1}$$

与上面反应方程相适应的动力学微分方程为:

$$dI/dt = -k_i M I, \tag{2}$$

$$dN_1^*/dt = k_i M I + k_t M \sum_n N_n^* - k_p M N_1^* - k_t M N_1^*, \tag{3}$$

$$dN_n^*/dt = k_p M N_{n-1}^* - k_p M N_n^* - k_t M N_n^*, \tag{4}$$

$$dN_n'/dt = k_t M N_n^*. \tag{5}$$

为了求解的方便,我们进行下列变数变换,令

$$\alpha = \int_0^t k_p M \, dt, \tag{6}$$

即

$$d\alpha/dt = k_p M. \tag{7}$$

显然,$\alpha(t = 0) = 0$. 将 (2)~(5) 诸式除以 (7) 式,再令

$$\left.\begin{aligned} k_i/k_p &= a \\ k_t/k_p &= b \end{aligned}\right\}. \tag{8}$$

然后把 $\frac{d}{d\alpha}$ 表示成算子 $\mathbf{D}$,就可得到:

$$[\mathbf{D} + a]I = 0, \tag{9}$$

本文 1978 年 7 月 18 日收到.

$$[\mathbf{D}+(1+b)]N_1^*=(a-b)I+bI_0. \tag{10}$$

$$[\mathbf{D}+(1+b)]N_n^*=N_{n-1}^*, \tag{11}$$

$$\mathbf{D}N_n'=bN_n^*. \tag{12}$$

反应开始时，体系中尚未生成任何聚合物，而引发剂和单体的浓度则为有效投料浓度．根据这一物理意义，微分方程组 (9)—(12) 的初始条件可写为：$I(\alpha=0)=I_0$，$M(\alpha=0)=M_0$，$N_n^*(\alpha=0)=0$，$N_n'(\alpha=0)=0$．利用线性微分算子的技巧，我们不难由(9)—(12) 式得到：

$$I=I_0e^{-a\alpha}. \tag{13}$$

$$N_n^*=I_0e^{-(1+b)\alpha}\left\{\frac{b}{(1+b)^n}\sum_{i=n}^{\infty}\frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!}+\frac{a-b}{(1+b-a)^n}\sum_{i=n}^{\infty}\frac{[(1+b-a)\alpha]^i}{i!}\right\}. \tag{14}$$

$$N_n'=I_0be^{-(1+b)\alpha}\left\{\frac{1}{(1+b)^n}\left[b\left(\alpha-\frac{n}{1+b}\right)+1-\frac{b}{a}\right]\sum_{i=n}^{\infty}\frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!}-\frac{a-b}{a(1+b-a)^n}\sum_{i=n}^{\infty}\frac{[(1+b-a)\alpha]^i}{i!}+\frac{b\alpha^n}{(1+b)(n-1)!}\right\}. \tag{15}$$

根据 (1) 式，还可得到体系中全部聚合物的分子量分布函数为

$$N_n=I_0e^{-(1+b)\alpha}\left\{\frac{b}{(1+b)^n}\left[b\left(\alpha-\frac{n}{1+b}\right)+2-\frac{b}{a}\right]\sum_{i=n}^{\infty}\frac{[(1+b)\alpha]^i}{i!}+\frac{(a-b)^2}{a(1+b-a)^n}\sum_{i=n}^{\infty}\frac{[(1+b-a)\alpha]^i}{i!}+\frac{b^2\alpha^n}{(1+b)(n-1)!}\right\}. \tag{16}$$

若以不完全 Gamma 函数代替求和，则上列 (14)—(16) 三式可以化成下列形式：

$$N_n^*=\frac{I_0b}{(1+b)^n}\Gamma_{(1+b)\alpha}(n)+\frac{I_0(a-b)e^{-a\alpha}}{(1+b-a)^n}\Gamma_{(1+b-a)\alpha}(n). \tag{17}$$

式中

$$\Gamma_{(1+b)\alpha}(n)=\frac{1}{(n-1)!}\int_0^{(1+b)\alpha}u^{n-1}e^{-u}du,$$

$$\Gamma_{(1+b-a)\alpha}(n)=\frac{1}{(n-1)!}\int_0^{(1+b-a)\alpha}u^{n-1}e^{-u}du$$

为不完全 Gamma 函数，其数值计算可以查表[7,8]．

$$N_n'=I_0b\left\{\frac{1}{(1+b)^n}\left[b\left(\alpha-\frac{n}{1+b}\right)+1-\frac{b}{a}\right]\Gamma_{(1+b)\alpha}(n)-\frac{(a-b)e^{-a\alpha}}{a(1+b-a)^n}\Gamma_{(1+b-a)\alpha}(n)+\frac{b\alpha^ne^{-(1+b)\alpha}}{(1+b)(n-1)!}\right\}, \tag{18}$$

$$N_n=I_0\left\{\frac{b}{(1+b)^n}\left[b\left(\alpha-\frac{n}{1+b}\right)+2-\frac{b}{a}\right]\Gamma_{(1+b)\alpha}(n)+\frac{(a-b)^2e^{-a\alpha}}{a(1+b-a)^n}\Gamma_{(1+b-a)\alpha}(n)+\frac{b^2\alpha^ne^{-(1+b)\alpha}}{(1+b)(n-1)!}\right\}, \tag{19}$$

通过分子量分布函数，我们就可求出所得聚合物的数均与重均聚合度为

$$\bar{p}_n=\frac{a(1+b)\alpha-(1+b-a)(1-e^{-a\alpha})}{ab\alpha+(a-b)(1-e^{-a\alpha})}, \tag{20}$$

$$\bar{p}_w = \frac{ab(a-b)[2+b(3+b)]\alpha - 2a^2(1-e^{-b\alpha}) + b^2[2+(a-b)(a-b-3)](1-e^{-a\alpha})}{(a-b)b^2[a(1+b)\alpha - (1+b-a)(1-e^{-a\alpha})]}. \quad (21)$$

其多分散系数为

$$\bar{p}_w/\bar{p}_n = \{ab\alpha + (a-b)(1-e^{-a\alpha})\}\{ab(a-b)[2+b(3+b)]\alpha - 2a^2(1-e^{-b\alpha}) + b^2[2+(a-b)(a-b-3)(1-e^{-a\alpha})\}/(a-b)b^2[a(1+b)\alpha - (1+b-a)(1-e^{-a\alpha})]^2. \quad (22)$$

在上面一系列公式中，都牵涉到参变数 α，它可以由下式确定：

$$X = \frac{I_0}{aM_0}\{a(1+b)\alpha - (1+b-a)(1-e^{-a\alpha})\}. \quad (23)$$

式中的 X 为单体转化率. 只要我们在实验中测定了反应速度常数 k_i、k_p、k_t 和单体转化率 X，就可根据引发剂和单体的投料浓度来计算 α 的数值. 具体的计算方法是用电子计算机进行数值解.

本文的 (14) 式和 Kyner[3] 的活性链分布函数一致. 若令 $\mu = a/(1+b)$, $\tau = (1+b)\alpha$, $\sigma = b/(1+b)$, $\lambda = 1/(1+b)$，就可证明：Nanda[4] 的活性链分布函数亦与本文的 (14) 式一致，但关于死聚物的分子量分布函数，则本文的结果比 Nanda[4] 的公式简单得多. 通过对比可以看出：Nanda[4] 的公式是两个无穷数列之和，而数列的每一项都包含着一个不同的不完全 Gamma 函数，因此很难在实际中应用；我们的相应公式则是三项之和(见 18 式)，其中两项分别是不完全 Gamma 函数乘上一个代数式的因子，第三项则是简单的 Poisson 分布概率函数及其系数的乘积，通过查表[8,9]就可对此式进行数值计算. 其优点还在于 (14) 式和 (15) 式可以集项，使整个体系的分子量分布函数也具有简洁的形式. 此外，还应指出，本文所用的反应动力学方程与 Nanda[4,9] 所用的雷同，但 Nanda[9] 经过简化后的关于死聚物的分子量分布公式与本文的结果不同，经过变数变换仍然无法一致，而 (5) 式的一般解是唯一的，本文的 (15) 式曾代入原式验算，证明正确无误，我们不能不认为文献 [7] 的结果是错误的.

Бреслер[10] 和 Peebles[11] 也用非稳态法研究过单体链转移反应对阴离子聚合物分子量分布的影响. Peebles[11] 处理的是瞬时链引发的情况，其结果可与本文的公式互为补充. Бреслер[10] 则假定单体链转移后重新生成的活性中心具有与引发剂相同的反应活性，符合这一假定的反应体系可能很少. 如果不考虑邻位链节影响，那末 Kyner[3] 和 Nanda[4] 的反应机构显然是比较合理的，因此本文只重新处理了他们的反应动力学方程. 运用本文的方法，我们不难将 Peebles[11] 和 Бреслер[10] 的分子量分布函数也一一简化，并求出平均分子量和多分散系数等物理量.

参 考 文 献

[1] Litt, M. L. & Szwarc, M., *J. Polym. Sci.*, **42**(1960), 159.
[2] Pepper, D. C., et al., *Eur. Polym. J.*, **1**(1965), 1: 41.
[3] Kyner, W. T. et al., *J. Chem. Phys.*, **30**(1959), 363.
[4] Nanda, V. S., *Trans. Faraday. Soc.*, **60**(1964), 949.
[5] Jain, S. C. & Nanda, V. S., *Indian J. Chem.*, **13**(1975), 6: 614.
[6] Jain, S. C. & Nanda, V. S., *Eur. Polym. J.*, **13**(1977), 2: 137.
[7] Pearson, K. *Tables of the Incomplete Gamma Function*, Cambridge University Press, New York, 1946.
[8] 中国科学院数学研究所概率统计研究室，常用数理统计表，科学出版社，1974.
[9] Jain, S. C. & Nanda, V. S., *J. Polym. Sci.*, B, **8**(1970), 12: 843.
[10] Бреслер С. Е., *Жур. Тех. Физ.*, **28** (1958), 114.
[11] Peebles, L. H., *J. Polym. Sci.*, B, **7**(1969), 75.