中 国 科 学
1986 年 1 月　　B 辑　　第 1 期

星形聚合物结构的统计分析

——不等反应活性和取代效应

陈欣方　唐敖庆　关士林
（吉林大学理论化学研究所，长春）（吉林化学纤维研究所，长春）

摘　要

本文用全概率公式和概率分布母函数的性质，推导了考虑不等反应活性和取代效应的星形聚合物的分子量分布、平均聚合度、支化度分布和平均支化度等分子结构参数。以三种三官能度偶联剂 $\left(\begin{array}{ccc} A_1 & A_1 & A \\ | & | & | \\ A_1\ A_2, & A_2\ A_3, & A\ A \end{array}\right)$ 与活性预聚体的偶联反应作为特例，讨论了不等反应活性和取代效应对星形聚合物分子量分布和分散度的影响，结果指出，当偶联反应不完全时，上述两类效应对星形分子的平均性质有明显影响；当偶联反应接近完全时（反应程度高于 90%），不等反应活性和取代效应的影响几乎可以忽略。

在文献[1]中，我们借助统计方法推导了表征星形聚合物分子结构的各种参数，理论处理时应用了两个假定：(1)同类偶联或引发基团具有相等的反应活性；(2) 同一多官能度偶联剂或引发剂上所有基团反应时彼此独立。显然，实际的多官能度偶联和引发体系未必都能满足上述假定。例如，实验指出，1,2,4-三氯甲基代苯与活性聚苯乙烯偶联时，三个位置的活性各异；间或邻-α，α'-二氯二甲苯的氯甲基较相互处于对位的氯甲基具有大得多的反应活性[2,3]。具有对称分子结构的多官能度偶联剂，虽各官能团在反应开始时以等概率与活性链作用，但一旦偶联剂连接一个或多个支链后，由于电子诱导和空间阻碍效应，其余未反应基团的活性将受到影响。这种因引进取代基团而导致其余未反应基团活性变化的取代效应，已为非线型聚合反应动力学的大量实验数据所证明[4-8]。

本文首先建立了一组适用于任何多官能度偶联或引发反应体系的分子参数关系式（分子量分布、平均聚合度、支化度分布和平均支化度），由此出发分别推导得包括不等反应活性和取代效应参数的相应结果；并以三种三官能度偶联反应为特例，详细讨论了上述两类效应对星形聚合物分子量分布和分散度的影响。

一、一般关系式

设 A_a 代表偶联剂分子，A 代表偶联基团，a 代表每个偶联剂包含的 A 基数；B*BB···B 代

本文 1982 年 1 月 19 日收到，1985 年 5 月 20 日收到修改稿。

表活性聚合物。当 A_a 与 B*BB···B 型偶联反应进行到一定程度时，体系中零臂（a 个 A 都未反应）、一臂、二臂、…和 a 臂的偶联星形支化分子数分别为 $n^{(0)}, n^{(1)}, n^{(2)}, \cdots$，和 $n^{(a)}$，定义 p_l 为 l 臂支化分子在偶联剂总数中占的数量分数，

$$p_l = \frac{n^{(l)}}{N_{A_a}}, \quad l = 0, 1, 2, \cdots, a.$$

这是星形支化分子的基本结构参数，分子量分布、平均聚合度、支化度分布和平均支化度都可表示成 p_l 的函数。应用条件概率的基本定理，仿照文献[1]建立的理论处理方法，易得偶联星形分子中 i 聚物的数目

$$n_i = N_{A_a} \sum_{l=1}^{a} p_l \sum_{\substack{\sum_j l_j = l \\ \sum_j j l_j = i}} l! \prod_j \frac{X_j^{l_j}}{l_j!}, \tag{1}$$

这里，X_i 表示活性预聚物中 i 聚物的数量分数。利用概率分布母函数的性质，从(1)式出发可得

$$P_n = P_n^0 \sum_{l=1}^{a} l p_l \Big/ \sum_{l=1}^{a} p_l, \tag{2}$$

$$P_W = P_W^0 + P_n^0 \left(\sum_{l=1}^{a} l^2 p_l \Big/ \sum_{l=1}^{a} l p_l - 1 \right). \tag{3}$$

式中，P_n^0, P_W^0, P_n 和 P_W 依次表示活性链和星形聚合物的数均和重均聚合度。根据定义，可立即写出支化度分布和平均支化度关于 p_l 的函数表示式：

$$X^{(l)} = p_l \Big/ \sum_{l=1}^{a} p_l, \tag{4}$$

$$\sigma = \sum_{l=1}^{a} l p_l \Big/ \sum_{l=1}^{a} p_l. \tag{5}$$

对于无取代效应的等活性偶联体系，p_l 与 A 基的反应程度 p_A 成如下二项分布概率函数关系：

$$p_l = \binom{a}{l} p_A^l (1 - p_A)^{a-l}. \tag{6}$$

这样，星形聚合物的所有分子参数都可直接表示成 p_A 的函数，(1)—(5)式变成文献[1]的结果。

二、不等反应活性效应

1. 多官能度偶联反应

设 A_a 的 a 个 A 基，根据其与 B*BB···B 反应活性的不同，可分为 f 类，分别以 $A_1, A_2, \cdots$，和 A_f 表示，它们的数目各为 $a_1, a_2, \cdots$，和 a_f。当偶联反应进行到一定时刻，A 的总反应程度为 p_A，A_1，A_2，$\cdots$，和 A_f 的反应程度各为 p_{A_1}，p_{A_2}，$\cdots$，和 p_{A_f}。假定各类基团与活性链反应时彼此独立，则同类基团与活性链作用时遵循等活性反应的规律。这样，任一偶联剂中第 K 类基团有 l_K 个起了反应的概率 p_{l_K} 具有二项分布形式：

$$p_{l_K}=\binom{a_K}{l_K}p_{A_K}^{l_K}(1-p_{A_K})^{a_K-l_K},\quad K=1,2,\cdots,f.$$

按照概率运算基本法则，任选一个偶联剂，有 l 个A基已起了反应的概率

$$p_l=\sum_{\sum_{K=1}^{f}l_K=l}\prod_{K=1}^{f}p_{l_K}=\sum_{\sum_{K=1}^{f}l_K=l}\prod_{K=1}^{f}\binom{a_K}{l_K}p_{A_K}^{l_K}(1-p_{A_K})^{a_K-l_K}\tag{7}$$

将上式代入(1)式，得

$$n_i=N_{A_a}\sum_{l=1}^{a}\sum_{\sum_{K=1}^{f}l_K=l}\prod_{K=1}^{f}\binom{a_K}{l_K}p_{A_K}^{l_K}(1-p_{A_K})^{a_K-l_K}\sum_{\substack{\sum_j l_j=l\\ \sum_j jl_j=i}}l!\prod_i\frac{X_j^{l_j}}{l_j!}\tag{8}$$

鉴于反应了的A基总数等于各类基团反应数之和，我们有

$$p_A=\frac{1}{a}\sum_{K=1}^{f}a_Kp_{A_K}\tag{9}$$

若反应机理和各类基团的反应活性比已知，各 $p_{A_K}(K=1,2,\cdots,f)$ 可建立 $f-1$ 个关系式，$p_{A_1},p_{A_2},\cdots,p_{A_f}$ 和 p_A 中，独立变量只有一个．因此，当活性链分布 X_j 和偶联剂官能度 a 确定后，即可借助 p_A 的测定从(8)式计算星形聚合物的分子量分布．

根据概率分布与母函数一一对应的性质，找出二项分布 $p_{l_K}(l_K=0,1,\cdots,a_K)$ 的母函数

$$F_{l_K}(t)=\sum_{l_K=0}^{a_K}\binom{a_K}{l_K}p_{A_K}^{l_K}(1-p_{A_K})^{a_K-l_K}t^{l_K}=(1-p_{A_K}+p_{A_K}t)^{a_K},\tag{10}$$

因随机变量 $l_1,l_2,\cdots,l_f$ 相互独立，且 $\sum_{K=1}^{f}l_K=l$，则概率分布 $p_l(l=0,1,\cdots,a)$ 的母函数

$$F_l(t)=\prod_{K=1}^{f}F_{l_K}(t)=\prod_{K=1}^{f}(1-p_{A_K}+p_{A_K}t)^{a_K},\tag{11}$$

按照母函数的基本性质，有

$$\sum_{l=0}^{a}p_l=F_l(1)=1,\tag{12}$$

$$\sum_{l=1}^{a}lp_l=F_l'(1)=\sum_{K=1}^{f}a_Kp_{A_K},\tag{13}$$

$$\sum_{l=1}^{a}l^2p_l=F_l''(1)+F_l'(1)=\left(\sum_{K=1}^{f}a_Kp_{A_K}\right)^2-\sum_{K=1}^{f}a_Kp_{A_K}^2+\sum_{K=1}^{f}a_Kp_{A_K}.\tag{14}$$

利用(7)，(9)，(12)，(13)和(14)式，(2)—(5)式变换成如下形式：

$$P_n=ap_AP_n^0\Big/\left[1-\prod_{K=1}^{f}(1-p_{A_K})^{a_K}\right],\tag{15}$$

$$P_W=P_W^0+P_n^0\left(ap_A-\sum_{K=1}^{f}a_Kp_{A_K}^2/ap_A\right),\tag{16}$$

$$X^{(l)}=\sum_{\sum_{K=1}^{f}l_K=l}\prod_{K=1}^{f}\binom{a_K}{l_K}p_{A_K}^{l_K}(1-p_{A_K})^{a_K-l_K}\Big/\Big[1-\prod_{K=1}^{f}(1-p_{A_K})^{a_K}\Big],\tag{17}$$

$$\sigma=ap_A\Big/\Big[1-\prod_{K=1}^{f}(1-p_{A_K})^{a_K}\Big].\tag{18}$$

若所有A基的反应活性相等，$p_{A_1}=p_{A_2}=\cdots=p_{A_f}=p_A$，(8)，(15)—(18)式都还原为等活性反应的结果．从(15)和(16)式可得

$$\frac{P_W}{P_n}=\Big[1+\frac{1}{ap_A}\Big(\frac{P_W^0}{P_n^0}-\frac{\sum_{K=1}^{f}a_Kp_{A_K}^2}{ap_A}\Big)\Big]\Big[1-\prod_{K=1}^{f}(1-p_{A_K})^{a_K}\Big]\tag{19}$$

上式表明，偶联剂官能度愈大，活性预聚物的分布愈窄，偶联反应愈完全，制得星形聚合物的分散度就愈接近一．当 $p_A=1$ 时，(19)式简化成如下形式：

$$\frac{P_W}{P_n}=1+\frac{1}{a}\Big(\frac{P_W^0}{P_n^0}-1\Big).\tag{20}$$

这与等活性反应所得结果完全一致．由此可以断言，偶联反应趋于完全时，偶联基团存在不等反应活性并不影响星形聚合物的性质．若星形分子的支链链长分布为最可几分布，$P_W^0/P_n^0=2$，(20)式还原为 Schulz[9] 在研究 R-A_a 与 A-B 型缩聚反应时所得的结果．

2. 多官能度活性聚合反应

设 A_a 表示含有 a 个A引发基团的多官能度引发剂分子，按引发活性的不同，可将 a 个A基分成 A_1 和 A_2 两类，其数目各为 a_1 和 a_2，两种基团的引发速度常数分别为 K_i' 和 K_i''．将文献[1]第三节采用的理论处理方法，推广到不等活性多官能度引发体系，仿照推导(8)式的方法，不难写出这类多官能度活性聚合物的分布公式：

$$n_i=N_{A_a}\sum_{l=1}^{a}\sum_{l_1+l_2=l}\binom{a_1}{l_1}p_{A_1}^{l_1}(1-p_{A_1})^{a_1-l_1}\binom{a_2}{l_2}p_{A_2}^{l_2}(1-p_{A_2})^{a_2-l_2}\sum_{\substack{\sum_j l_j'=l_1\\ \sum_j l_j''=l_2\\ \sum_j j(l_j'+l_j'')=i}}l_1!l_2!\prod_j\frac{X_{j1}^{l_j'}X_{j2}^{l_j''}}{l_j'!l_j''!}\tag{21}$$

式中，p_{A_1} 和 p_{A_2} 表示已引发的 A_1 和 A_2 的数量分数，X_{j1} 和 X_{j2} 表示不同引发速度得到的两种活性链中 j 聚物的数量分数．按活性聚合机理[10]，有

$$p_{A_f}=1-e^{-K_f\alpha},\quad f=1,2;\tag{22}$$

$$X_{jf}=\frac{K_fe^{-K_f\alpha}}{(1-K_f)^j(1-e^{-K_f\alpha})}\Big\{1-\sum_{s=0}^{j-1}\frac{[(1-K_f)\alpha]^s}{s!}e^{-(1-K_f)\alpha}\Big\}.\tag{23}$$

式中，$K_1=K_i'/K_p$，$K_2=K_i''/K_p$．将(22)和(23)式代入(21)式，得到 n_i 关于 a_1,a_2,K_1,K_2 和 α 的函数关系式(24)，并由此推导数均和重均聚合度(可见附录)．

$$n_i=N_{A_a}\sum_{l=1}^{a}\sum_{l_1+l_2=l}\binom{a_1}{l_1}\binom{a_2}{l_2}\frac{K_1^{l_1}K_2^{l_2}e^{-(a_1K_1+a_2K_2)\alpha}}{(1-K_2)^i}\sum_{m=0}^{l_1}(-1)^m\binom{l_1}{m}\sum_{n=0}^{l_2}(-1)^n\binom{l_2}{n}$$
$$\times\sum_{r=0}^{i-l}\frac{[(m+n)(1-K_2)\alpha]^r}{r!}e^{-[m(1-K_1)+n(1-K_2)]\alpha}$$

$$\sum_{j=0}^{i-l-r}\binom{l_1+j-1}{l_1-1}\binom{i-l_1-j-r-1}{l_2-1}\left(\frac{1-K_2}{1-K_1}\right)^{l_1+i}, \tag{24}$$

$$P_n=\frac{a_1(1-e^{-K_1\alpha})P_{n1}^0+a_2(1-e^{-K_2\alpha})P_{n2}^0}{1-e^{-(a_1K_1+a_2K_2)\alpha}}, \tag{25}$$

$$P_W=\sum_{f=1}^{2}a_f(1-e^{K_f\alpha})P_{nf}^0+\frac{\sum_{f=1}^{2}a_f(1-e^{-K_f\alpha})P_{nf}^0[P_{Wf}^0-P_{nf}^0(1-e^{-K_f\alpha})]}{\sum_{f=1}^{2}a_f(1-e^{-K_f\alpha})P_{nf}^0}. \tag{26}$$

式中，P_{nf}^0 和 $P_{Wf}^0(f=1,2)$ 表示与 A_1 和 A_2 连接的活性支链的数均和重均链长，分别表示如下：

$$P_{nf}^0=\frac{K_f\alpha-(1-K_f)(1-e^{-K_f\alpha})}{K_f(1-e^{-K_f\alpha})},\quad f=1,2;$$

$$P_{Wf}^0=\frac{(1-K_f)[(2-K_f)(1-e^{-K_f\alpha})-2K_f\alpha]+K_f^2\alpha(1+\alpha)}{K_f[K_f\alpha-(1-K_f)(1-e^{-K_f\alpha})]}.$$

将(7)和(22)式代入(4)和(5)式，得多官能度活性聚合物的支化度分布和平均支化度：

$$X^{(l)}=\frac{\sum_{l_1=0}^{l}\binom{a_1}{l_1}\binom{a-a_1}{l-l_1}(e^{K_1\alpha}-1)^{l_1}(e^{K_2\alpha}-1)^{l-l_1}}{e^{(a_1K_1+a_2K_2)\alpha}-1}, \tag{27}$$

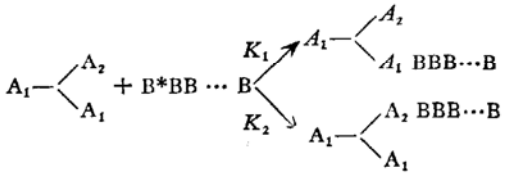
$$\sigma=\frac{a_1(1-e^{-K_1\alpha})+a_2(1-e^{-K_2\alpha})}{1-e^{-(a_1K_1+a_2K_2)\alpha}}. \tag{28}$$

用直接解动力学方程的方法，也可得以上结果，但运算过程非常繁冗，而且所得关于 n_i 和 P_W 的表示式不易归纳成形如(24)和(26)式的简洁形式. 颜德岳[11]曾用动力学方法推导了不等反应活性双官能度引发体系的分子量分布和平均聚合度，所得结果为(24)，(25)和(26)式在 $a=2$ 时的一个特例.

若引发剂包含两种以上不同活性的引发基团时，用类似于推导(24)—(28)式的方法，容易得到相应的关系式.

3. 两个特例（ 和  为偶联剂）

(1) 从动力学方程推导各反应程度参数的关系　　写出第一种偶联反应方程：



若反应关于 A_1 和 A_2 都是一级反应，体系中未反应的 A_1 和 A_2 的消失速度分别为：

$$\frac{d[A_1]}{dt}=-K_1[A_1][B^*]^b,$$

$$\frac{d[A_2]}{dt}=-K_2[A_2][B^*]^b.$$

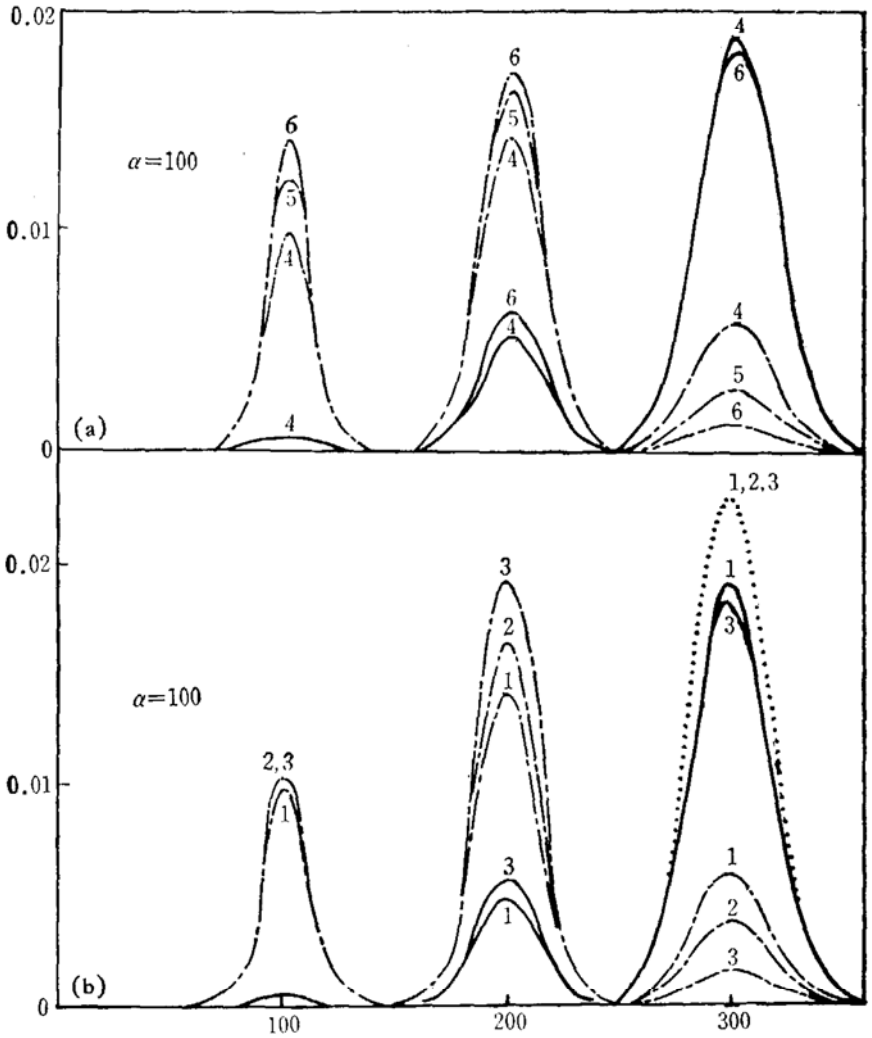


图 1 偶联星形聚合物的重量分数分布曲线

((a) 1——$K_1/K_2=1$, 2——$K_1/K_2=5$, 3——$K_1/K_2=20$, 4——$K_1/K_2=K_2/K_3=1$,
5——$K_1/K_2=K_2/K_3=4$, 6——$K_1/K_2=K_2/K_3=10$; ——为 $p_A=0.9$,

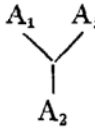

+ B*BB···B, ----- 为 $p_A=0.5$; (b) ···· 为 $p_A=1$,

+ B*BB···B,

其它曲线同(a)横坐标为 i, 纵坐标为 W_i)

两式相除,从 0 → t 积分,得

$$1-p_{A_1}=(1-p_{A_2})^{K_1/K_2} \tag{29}$$

对于  与 B*BB···B 型偶联反应,若关于 A_1,A_2 和 A_3 都是一级反应,有如下微分方程组:

$$d[A_j]/dt=-K_j[A_j][B^*]^b,\quad j=1,2,3.$$

用类似于推导(29)式的方法,得

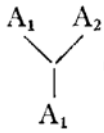
$$(1-p_{A_1})^{1/K_1}=(1-p_{A_2})^{1/K_2}=(1-p_{A_3})^{1/K_3}. \tag{30}$$

这里,K_1, K_2 和 K_3 分别为 A_1, A_2 和 A_3 的反应速度常数.

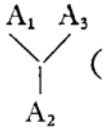
(2) 星形聚合物的重量分数分布曲线　设活性预聚物服从 Poisson 分布，从(8)式出发，易得星形聚合物中 i 聚物的重量分数表示式：

$$W_i = \frac{\alpha^{i-1}}{ap_A(i-1)!}\sum_{l=1}^{a} l^i e^{-l\alpha} \sum_{\sum_{K=1}^{f} l_K = l} \prod_{K=1}^{f} \binom{a_K}{l_K} p_{A_K}^{l_K}(1-p_{A_K})^{a_K - l_K} \tag{31}$$

根据(9),(29)—(31)式，用数字计算方法绘制了

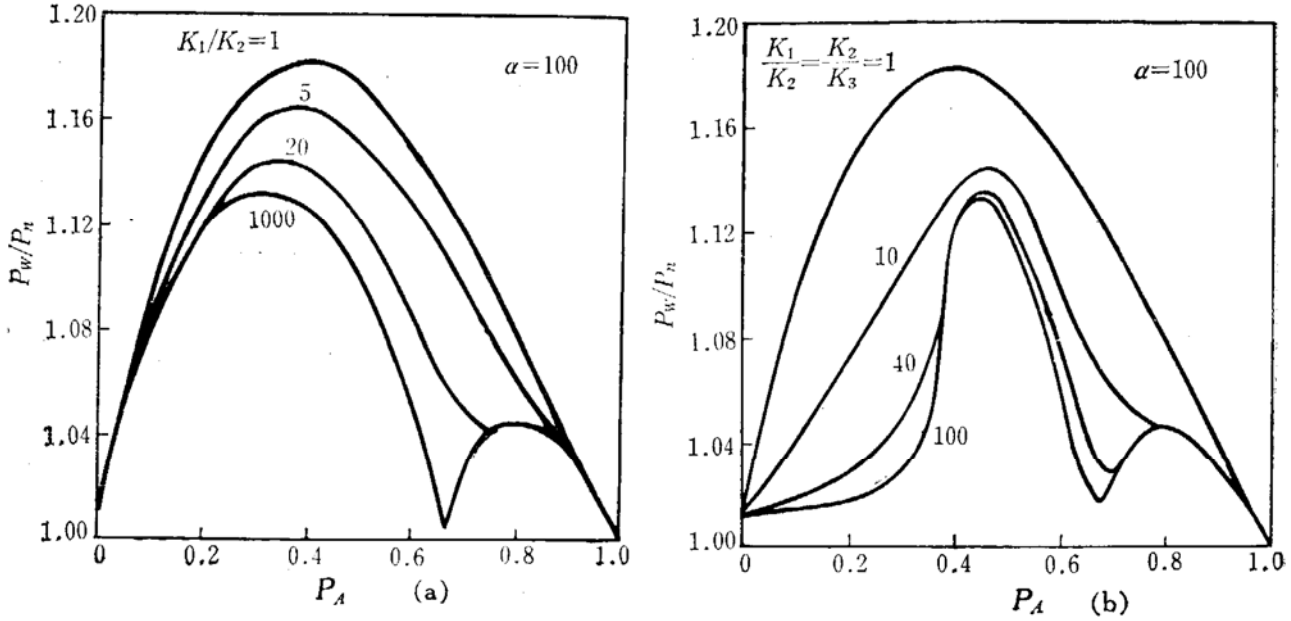


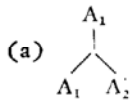
($a=3, a_1=2, a_2=1, f=2$) 和



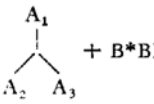
($a=3, a_1=a_2=a_3=1, f=3$)

型偶联星形聚合物的重量分数分布曲线(图 1)．结果表明，偶联反应程度较低时(如$p_A=0.5$)，不等反应活性对星形分子的分子量分布有明显影响；当反应程度较高时(如 $p_A=0.9$)，不等活性的影响甚小；而当反应进行完全时 ($p_A=1$)，则不管各种基团的反应速度常数之比取何值，都得到彼此重合且呈现单峰特征的分布曲线，说明这时已无不等活性效应．作者还研究了活性链链长分布取其它形式时的情况，结果指出，X_i取不同形式时，可改变分布曲线的形状，但上述不等活性效应的基本变化规律仍然存在．



(a) 

+ B*BB···B

(b) 

+ B*BB···B

图 2　星形聚合物的分散度与偶联度的关系(活性链为 Poisson 分布)

(3) 不等活性对星形聚合物分散度的影响

根据(9),(19),(29)和(30)式，计算了 $K_1:K_2$ 和 $K_1:K_2:K_3$ 取不同比值时 P_W/P_n 和 p_A 的关系曲线(图2)，进一步表明，偶联反应不完全时，不等活性效应较明显，而 $p_A \to 1$ 时，不等活性的影响趋于消失．同时可以看出，当偶联剂上各种基团的反应活性相差悬巨时，两种三官能

度偶联体系的 P_W/P_n-p_A 曲线在 $p_A = 2/3$ 处都出现极小值;对于 $\begin{matrix} A_1 & A_3 \\ \diagdown & \diagup \\ & A_2 \end{matrix}$ 型偶联星形聚合物,曲线的曲率在 $p_A = 1/3$ 处还出现一个极大值. 这是必然的结果,因 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ 时,占A基总数三分之一的 A_1 完全反应掉以前,偶联分子中大部分是单臂,其分散度接近线型活性链的数值,故反应前期曲线的曲率变化不大;当 $p_A > 1/3$ 时,双臂分子不断产生,分散度就迅速增大,经最大值后,由于体系中单臂分子的比例逐渐减少,又随 p_A 的增大而降低; $p_A = 2/3$ 时,体系中双臂分子占绝大多数,分散度降到极小值;当 p_A 继续增大时,三臂分子不断出现,分散度又随之升高,经第二个极大值后,再随着三臂分子数的增多而降低; $p_A = 1$ 时,体系中全是三臂分子,分散度降至最小值.

三、取代效应

1. p_l 的一般表示式

设 A_a 与 B*BB···B 反应关于A基是一级反应,a 个A基的活性相等,但 a 次反应相互关联,即未反应A基的活性与所属偶联剂上起反应的A基数目有关. 这类反应有如下动力学方程组:

$$-\frac{dn^{(0)}}{dt} = aK_0 n^{(0)}[B^*]^b,$$

$$-\frac{dn^{(l)}}{dt} = (a-l)K_l n^{(l)}[B^*]^b - (a-l+1)K_{l-1}n^{(l-1)}[B^*]^b$$

$$(l = 1, 2, \cdots, a).$$

将后一式除以前一式,得

$$\frac{dn^{(l)}}{dn^{(0)}} = [(a-l)r_l n^{(l)} - (a-l+1)r_{l-1}n^{(l-1)}]/an^{(0)}$$

$$(l = 1, 2, \cdots, a).$$

这里 $r_l = K_l/K_0$. 将 $n^{(0)}$ 作为独立变量,解以上微分方程组,得 p_l 关于 $p_0\left(p_0 = \frac{n^{(0)}}{N_{A_a}}\right)$ 的函数表示式:

$$\begin{aligned} p_l = (-1)^l \prod_{j=0}^{l-1} \frac{a-j}{a} r_j C_{0,1}\{ & C_{0,2}[C_{0,3}[\cdots[C_{0,l-1}(C_{0,l}D_{0,l} - C_{l-1,l}D_{l-1,l}) \\ & - C_{l-2,l-1}(C_{l-2,l}D_{l-2,l} - C_{l-1,l}D_{l-1,l})]\cdots] - C_{2,3}[\cdots[C_{2,l-1} \\ & \times (C_{2,l}D_{2,l} - C_{l-1,l}D_{l-1,l}) - C_{l-2,l-1}(C_{l-2,l}D_{l-2,l} - C_{l-1,l}D_{l-1,l})]\cdots]] \\ & - C_{1,2}[C_{1,3}[\cdots[C_{1,l-1}(C_{1,l}D_{1,l} - C_{l-1,l}D_{l-1,l}) - C_{l-2,l-1}(C_{l-2,l}D_{l-2,l} \\ & - C_{l-1,l}D_{l-1,l})]\cdots] - C_{2,3}[\cdots[C_{2,l-1}(C_{2,l}D_{2,l} - C_{l-1,l}D_{l-1,l}) \\ & - C_{l-2,l-1}(C_{l-2,l}D_{l-2,l} - C_{l-1,l}D_{l-1,l})]\cdots]]\}, \end{aligned} \tag{32}$$

式中

$$C_{m,n} = [r_m(a-m)/a - r_n(a-n)/a]^{-1} \qquad m = 0, 1, \cdots, l-1;$$

$$D_{m,n} = p_0^{r_m(a-m)/a} - p_0^{r_n(a-n)/a} \qquad n = 1, 2, \cdots, l.$$

A 基总反应程度 p_A 与 p_l 总满足如下关系：

$$p_A = \frac{1}{a}\sum_{l=1}^{a} l p_l. \tag{33}$$

如果 a 和 $r_j(j = 1,2,\cdots,a-1)$ 已知，则根据(32)和(33)式，用数字计算方法，可从 p_A 的实验值估算 $p_l(l = 0,1,\cdots,a)$，进而由(1)—(5)式计算星形聚合物的其它分子参数.

2. 考虑取代效应的三官能度偶联反应

对于三官能度偶联反应，(32)和(33)式简化为：

$$p_1 = \frac{1}{1 - 2r_1/3}(p_0^{2r_1/3} - p_0), \tag{34}$$

$$p_2 = \frac{2r_1/3}{1 - 2r_1/3}\left(\frac{p_0 - p_0^{r_2/3}}{1 - r_2/3} - \frac{p_0^{2r_1/3} - p_0^{r_2/3}}{2r_1/3 - r_2/3}\right), \tag{35}$$

$$p_3 = \frac{2r_1r_2/9}{1 - 2r_1/3}\left[\frac{1}{1 - r_2/3}\left(1 - p_0 - \frac{1 - p_0^{r_2/3}}{r_2/3}\right) - \frac{1}{2r_1/3 - r_2/3}\left(\frac{1 - p_0^{2r_1/3}}{2r_1/3} - \frac{1 - p_0^{r_2/3}}{r_2/3}\right)\right], \tag{36}$$

$$p_A = \frac{1}{3}(p_1 + 2p_2 + 3p_3). \tag{37}$$

将(34)—(36)式代入(37)式，得 p_A 关于 p_0 的函数关系. 这样，即可从 p_A 计算 p_0，再从(34)—(36)式计算 p_1，p_2 和 p_3. 若活性链链长服从 Poisson 分布，从(1)—(3)式可得

$$W_i = \frac{\alpha^{i-1}}{3p_A(i-1)!}\sum_{l=1}^{3} l^i e^{-l\alpha} p_l, \tag{38}$$

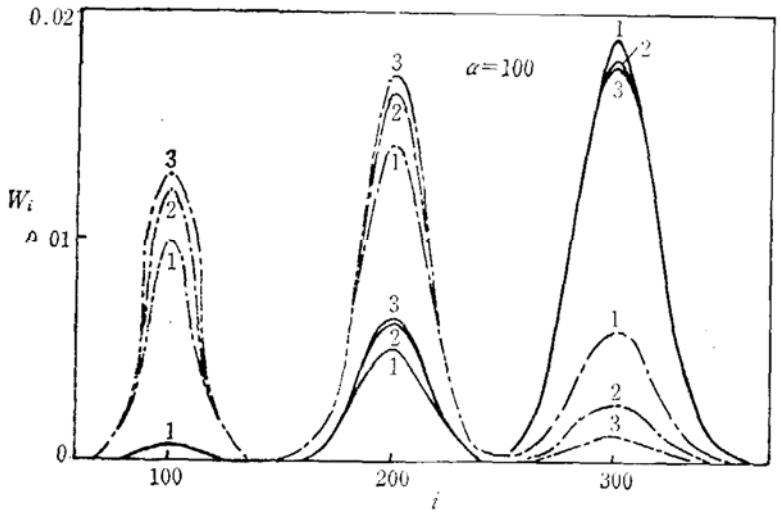


图 3　取代效应对三官能度偶联产物分子量分布的影响

(1——$r_1 = r_2 = 1$；2——$r_1 = \frac{1}{2}, r_2 = \frac{1}{4}$；3——$r_1 = \frac{1}{4}, r_2 = \frac{1}{16}$；——为 $p_A = 0.9$，----- 为 $p_A = 0.5$)

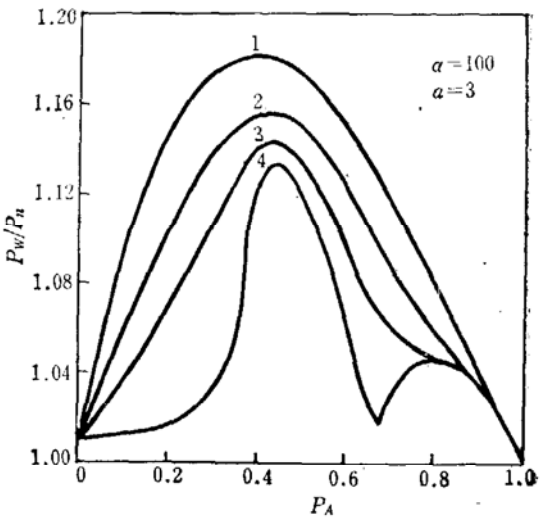


图 4　星形聚合物的分散度与偶联度的关系.

(1——3 同图 3，4——$r_1 = \frac{1}{40}, r_2 = \frac{1}{1600}$)

$$\frac{P_W}{P_n}=\frac{1-p_0}{3p_A}\left(\frac{1}{\alpha}+\frac{\sum_{l=1}^{3}l^2p_l}{3p_A}\right). \tag{39}$$

在图 3 和图 4 中，我们根据以上各式，计算了星形聚合物的重量分数分布曲线和 P_W/P_n $-p_A$ 关系曲线. 结果指出，取代对三官能度偶联体系的影响类似于 $\begin{matrix}A_1\\A_2\end{matrix}\!\!>\!\!-A_3$ 型体系存在的不等反应活性效应:

(1) 反应程度较低时，取代效应较明显；反应接近完全时，取代效应几可忽略.

(2) 当 $K_0 \gg K_1 \gg K_2$ 时，P_W/P_n-p_A 曲线在 $p_A = 1/3$ 处出现曲率的突变，分散度在 $p_A=2/3$ 处降到极小值.

仔细观察两种效应后发现，当对应的反应速度常数比相同时，取代效应较强于不等活性的影响.

附 录

首先推导(21)式中多项式概率分布的母函数:

$$F_{l_1,l_2}(t)=\left(\sum_j X_{j1}t^j\right)^{l_1}\left(\sum_j X_{j2}t^j\right)^{l_2}. \tag{A1}$$

将(23)式代入(A1)式，展开并归纳，得

$$\sum_{\substack{\sum_j i'_j=l_1,\sum_j i''_j=l_2\\ \sum_j i(i'_j+i''_j)=i}} l_1!l_2!\prod_j\frac{X_{j1}^{i'_j}X_{j2}^{i''_j}}{i'_j!i''_j!}=\frac{1}{(1-K_2)^i}\sum_{m=0}^{l_1}(-1)^m\binom{l_1}{m}\sum_{n=0}^{l_2}(-1)^n\binom{l_2}{n}$$

$$\times\sum_{r=0}^{i-l}\frac{[(m+n)(1-K_2)\alpha]^r}{r!}e^{-[m(1-K_1)+n(1-K_2)]\alpha}\sum_{j=0}^{i-l-r}\binom{l_1+j-1}{l_1-1}\binom{i-l_1-j-r-1}{l_2-1}$$

$$\times\left(\frac{1-K_2}{1-K_1}\right)^{l_1+j}\frac{K_1^{l_1}K_2^{l_2}e^{-(K_1l_1+K_2l_2)\alpha}}{(1-e^{-K_1\alpha})^{l_1}(1-e^{-K_2\alpha})^{l_2}}. \tag{A2}$$

将(A2)和(22)式代入(21)式，即得(24)式.

根据母函数的性质，我们有

$$\sum_i\sum l_1!l_2!\prod_j\frac{X_{j1}^{i'_j}X_{j2}^{i''_j}}{i'_j!i''_j!}=F_{l_1,l_2}(1)=1$$

$$\sum_i i\sum l_1!l_2!\prod_j\frac{X_{j1}^{i'_j}X_{j2}^{i''_j}}{i'_j!i''_j!}=F'_{l_1,l_2}(1)=l_1P_{n1}^0+l_2P_{n2}^0$$

$$\sum_i i^2\sum l_1!l_2!\prod_j\frac{X_{j1}^{i'_j}X_{j2}^{i''_j}}{i'_j!i''_j!}=F''_{l_1,l_2}(1)+F'_{l_1,l_2}(1)$$

$$=(l_1P_{n1}^0+l_2P_{n2}^0)^2+l_1P_{n1}^0(P_{W1}^0-P_{n1}^0)+l_2P_{n2}^0(P_{W2}^0-P_{n2}^0).$$

将以上三式分别代入(21)式，并利用(22)式，即得各级统计矩数，由此得数均和重均聚合度的表示式(25)和(26)式

参　考　文　献

[1] 陈欣方、唐敖庆、颜德岳，中国科学，1981，6：687.
[2] Jr. Altares, T. et al., *J. Polym. Sci.*, A3(1965), 4131.
[3] Yen, S.-P. S., Private Communication.
[4] Kakurai, T. and Noguchi, T., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **64**(1961), 398.
[5] Horie, K. et al., *J. Polym. Sci.*, **A-1**(1970), 1357.
[6] Dobáš, I. and Eichler, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**(1973), 2602; 3279.
[7] Lenz, R. W., *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Wiley, New York, 1967, Chapter **5**.
[8] Gordon, M. and Scantlebury, G. R., *J. Chem. Soc.*, **B1**(1967), 1.
[9] Schulz, G. V., *Z. Physik. Chem.* **B43**(1939), 25.
[10] Gold, L., *J. Chem. Phys.*, **28**(1958), 91.
[11] 颜德岳，高分子通讯，1979，**3**：160.