

简单共聚模型的分布函数与组成方程推导^{*}

王 骏^{1**} 张星辉²

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

摘 要 针对自由基共聚合反应歧化终止和偶合终止两类机理生成的线型共聚物,应用统计物理的基本原理,对处于最可几分布状态下的线型共聚物分子量分布函数进行了理论推导,并以此分布函数,结合自由基共聚合机理动力学处理和概率计算,从另一种途径得到 Mayo-Lewis 和 Alfrey-Goldfinger 简单共聚物组成方程,研究结果有助于进一步理解简单共聚模型组成方程的物理学基础,同时也将为线型自由基共聚合反应机理的研究提供一个新方法.

关键词 共聚物, 自由基共聚合反应, 分子量分布函数, 简单共聚模型, 共聚物组成方程

共聚反应研究是高分子科学的重要领域,共聚物大分子是由两种或多种单体单元所组成,它的各种性能取决于单体单元的性质、相对数量及其排列方式.实践证明,共聚物组成不同于反应混合物原料单体的组成,对这一宏观现象的研究推动了共聚反应基础理论的发展.20世纪40年代 Mayo-Lewis^[1] 和 Alfrey-Goldfinger^[2] 运用化学动力学原理和概率论的方法分析了自由基共聚反应的机理,推导出了简单共聚模型中二元共聚物的组成方程和单体链节的平均组成方程,提出了竞聚率的概念,为共聚理论的进一步发展奠定了基础.为了研究自由基共聚反应过程,一般是基于单体在反应混合物的浓度和这些单体相对活性的简单测量值表达出的共聚物组成方程.目前自由基共聚合反应的研究仍主要集中在共聚物的组成和序列分布,其目的是通过生成共聚物的组成和序列分布来获得单体的活性比和鉴别不同的反应机理^[3,4].

本文运用统计物理的观点,研究线型自由基共聚合反应,即以自由基为反应活性中心的连锁共聚反应,所生成的共聚物结构方面也以无规共聚物和理想共聚物为限.并将在简单共聚模型的基础上重新导出 Mayo-Lewis 和 Alfrey-Goldfinger 简单共聚物组成方程.因组成共聚物分子各种单体单元在分子中的排列一般是没有规则的,在运用统计规律讨论共聚物分子量分布时,首先需作出如下的基本假设,无论分子中各种单体单元的排

列顺序如何,只要其在分子中数量相等,将视着同类分子,且构成体系的一个全同子系.另外,与自由均相溶液聚合中类似,若在自由均相溶液共聚中,所生成的共聚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,可以认为形成高分子溶液为稀溶液,在稀液中共聚物处于无扰状态,没有凝胶效应,稀溶液中的各个级份的共聚物分子的分布应满足最可几分布律.

1 理论部分

自由基连锁共聚合反应的机理与均聚反应类似,也可分为链引发、链增长、链转移和链终止等基元反应,生成共聚物的自由基终止方式主要也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线性共聚物自由基活性链,在转化率较低和一定的温度 T 、压力 P 条件下进行的化学反应,生成各个级份的共聚物分子组成一个多分散体系,该体系最终将处于最可几分布状态.现以两种单体参加的二元共聚反应为例,对于无链转移和支化的条件下,在歧化终止的自由基共聚反应体系中,不论 i 个单体 M_1 和 j 个单体 M_2 在分子中如何排列,通过歧化反应生成的分子量为 RM_{ij} ($i = 1 \cdots k; j = 1 \cdots l$) 的共聚物分子,根据引发的活性中心不同,存在着以下两种

^{*} 2006-02-07 收稿,2006-07-04 修稿 四川省应用基础研究计划基金(基金号 03JY029-063-2)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: wangjun1000@163.com

端基结构不同的分子：

$$\begin{aligned} R - M_1 - (M_1)_{i-1} - (M_2)_j, \\ R - M_2 - (M_1)_i - (M_2)_{j-1}; \end{aligned}$$

对于第一种情况,设其对应的分子数为 N_{ij} ($i = 1 \cdots k$; $j = 1 \cdots l$) 构成体系的一个全同子系. 根据聚合机理,生成的共聚物,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,形成二个共聚物分子,所形成的共聚物分子总数等于链自由基总数 N , 设 W_1 为单体 M_1 进入各个级份共聚物分子质量总和, W_2 为单体 M_2 进入各个级份共聚物分子质量总和. 由 Stockmayer 推导聚合体系最可几数量分布函数的方法^[5], 在满足总分子数和总质量不变的条件下：

$$\delta N = \delta \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l N_{ij} = 0 \tag{1}$$

$$\begin{aligned} \delta W_1 &= \delta \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l N_{ij} R M_1 i \\ &= \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l M_1 i \delta N_{ij} = 0 \end{aligned} \tag{2}$$

$$\delta W_2 = \delta \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l N_{ij} R M_2 j = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l M_2 j \delta N_{ij} = 0 \tag{3}$$

实现这一分布的方法数为：

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=1}^k \prod_{j=1}^l N_{ij}!} \tag{4}$$

由(1)、(2)、(3)所规定的必要条件就能确定最可几分布函数为：

$$N_{ij} = e^{-\alpha - \beta_1 M_1 i - \beta_2 M_2 j}$$

式中 α 为归一化因子, β_1, β_2 为拉格朗日待定因子, 将(1)式代入上式可得歧化终止自由基线型共聚物体系最可几数量分布函数为：

$$N_{ij} = \frac{N e^{-\beta_1 M_1 (i-1)} e^{-\beta_2 M_2 (j-1)}}{\sum_{i=1}^k e^{-\beta_1 M_1 (i-1)} \sum_{j=1}^l e^{-\beta_2 M_2 (j-1)}} \tag{5}$$

由以上推导可知,忽略引发过程消耗的单体,按上述分析对于第二种情况所得的分布函数将与(5)式完全一样.

1.2 双基偶合终止的分布函数

在偶合终止时,无论分子中各种单体单元的排列顺序如何,通过偶合反应生成的分子量为 $RM_{ij}R$ ($i = 1 \cdots k$; $j = 1 \cdots l$) 共聚物分子,设其对应的分子数 N_{ij} ($i = 1 \cdots k$; $j = 1 \cdots l$) 构成体系的一个

全同子系. 由于

$$\begin{aligned} R - \overbrace{M_1 - M_2 - \cdots - M_1 - M_2}^{n' = i+j-2} - M_2 - R \\ = RM_1 - (M_1)_{i-1} (M_2)_{j-1} - M_2 R \end{aligned}$$

分子两端的单体单元 M_1 和 M_2 是由链引发阶段导入的,根据共聚反应的机理,在偶合终止时仅涉及分子中 $i-1$ 个 M_1 单体单元与 $j-1$ 个 M_2 单体单元的排列组合,生成 N_{ij} 个这种分子总共有 $[C_{i+j-2}^{i-1}]^{N_{ij}}$ 种可能的排列方式. 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_1 、 W_2 分别为单体 M_1 及单体 M_2 进入各个级份共聚物分子质量总和. 同理,在满足总分子数和总质量不变的条件下：

$$\delta (N/2) = \delta \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l N_{ij} = 0 \tag{6}$$

$$\delta W_1 = \delta \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l N_{ij} 2 R M_1 i = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l M_1 i \delta N_{ij} = 0 \tag{7}$$

$$\delta W_2 = \delta \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l N_{ij} 2 R M_2 j = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l M_2 j \delta N_{ij} = 0 \tag{8}$$

实现这一分布的方法数为：

$$\Omega = \frac{(N/2)!}{\prod_{i=1}^k \prod_{j=1}^l N_{ij}!} \prod_{i=1}^{k,l} (C_{i+j-2}^{i-1})^{N_{ij}} \tag{9}$$

由此可得最可几数量分布函数为：

$$N_{ij} = \frac{(N/2) C_{i+j-2}^{i-1} e^{-\beta_1 M_1 (i-1)} e^{-\beta_2 M_2 (j-1)}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l C_{i+j-2}^{i-1} e^{-\beta_1 M_1 (i-1)} e^{-\beta_2 M_2 (j-1)}} \tag{10}$$

2 结果与讨论

2.1 自由基共聚反应体系的成键几率

由统计物理方法^[6] 我们曾得到成键几率^[7] 与数均合度 $\bar{X}_n$ 的关系：

$$p = e^{-\beta M} = 1 - \frac{1}{\bar{X}_n} \tag{11}$$

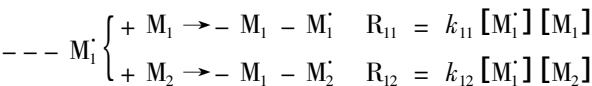
又根据线型自由基聚合机理^[8], 在无链转移和支化的条件下,链自由基增长和终止之间存在着竞争,成键几率是增长速率和两者总速率之比,其增长速率 R_p 和终止速率 R_t 为：

$$\begin{aligned} \text{---} M_x \cdot \left\{ \begin{array}{l} + M \rightarrow \text{---} M_{x+1} \cdot \quad R_p = k_p [M \cdot] [M] \\ + \text{---} M_y \cdot \rightarrow \text{---} M_x + \text{---} M_y \quad R_t = 2k_t [M \cdot]^2 \end{array} \right. \end{aligned}$$

因聚合度 $\bar{X}_n > 1$, 成键几率为:

$$P = \frac{1}{1 + (R_i/R_p)} = \frac{1}{1 + (1/\bar{X}_n)} \approx 1 - \frac{1}{\bar{X}_n} = e^{-\beta M} \quad (12)$$

同理根据共聚反应机理, 链自由基 $-M_1\cdot$ 增长和终止之间同样存在着以下的竞争, 其增长速率 R_{11} 和终止速率 R_{12} 为:



在链引发和链终止忽略不计的前提下, 设链 $-M_1\cdot$ 和单体 M_1 反应时的成键几率为 P_{11} , 则有下列 Alfrey-Goldfinger 关系式:

$$P_{11} = e^{-\beta_1 M_1} = \frac{k_{11} [M_1\cdot] [M_1]}{k_{11} [M_1\cdot] [M_1] + k_{12} [M_1\cdot] [M_2]} = \frac{r_1 [M_1]}{r_1 [M_1] + [M_2]} \quad (13)$$

同理设链自由基 $-M_2\cdot$ 和 M_2 反应时的成键几率为 P_{22} , 对链自由基 $-M_2\cdot$ 也有相似的关系式

$$P_{22} = e^{-\beta_2 M_2} = \frac{r_2 [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (14)$$

$[M_1]$ 和 $[M_2]$ 为与共聚物组成相对应两种单体的分子数或浓度, $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$, $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ 为表征两种单体的相对活性, 称为竞聚率。

2.2 歧化终止自由基线性共聚物体系

由数量分布函数(5)可得歧化终止体系线性共聚物数均分子量 $\bar{M}_n$ 与组成方程:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l N_{ij} M_{ij}}{N} = \frac{M_1}{(1 - e^{-\beta_1 M_1})} + \frac{M_2}{(1 - e^{-\beta_2 M_2})} = \bar{M}_{n1} + \bar{M}_{n2} \quad (15)$$

由此可见, 对于歧化终止自由基线性共聚物体系, 共聚物的数均分子量形式上可用单体 M_1 均聚物数均分子量 $\bar{M}_{n1}$ 和 M_2 单体均聚物数均分子量 $\bar{M}_{n2}$ 的简单加和来表达. 采用共聚物组成方程传统的记号, 可得进入共聚物中 M_1 单体数为:

$$d[M_1] = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l i N_{ij} = \frac{\frac{\partial}{\partial \beta_1} \sum_{i=1}^k e^{-\beta_1 M_1 i}}{M_1 \sum_{i=1}^k e^{-\beta_1 M_1 i}}$$

$$= \frac{N}{(1 - e^{-\beta_1 M_1})} \quad (16)$$

同理, 进入共聚物中 M_2 单体数为:

$$d[M_2] = \frac{N}{(1 - e^{-\beta_2 M_2})} \quad (17)$$

由(16)、(17)式得到共聚物组成方程中, 将(13)、(14)代入即可得到 Mayo-Lewis 简单共聚物组成方程:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(1 - e^{-\beta_2 M_2})}{(1 - e^{-\beta_1 M_1})} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1}{r_2} \frac{[M_1] + [M_2]}{[M_2] + [M_1]} \quad (18)$$

2.3 偶合终止自由基线性共聚物体系

由数量分布函数(10)可得偶合终止体系线性共聚物数均分子量 $\bar{M}_n$ 与组成方程:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l N_{ij} M_{ij}}{(N/2)} = \frac{M_1 (1 - e^{-\beta_2 M_2}) + M_2 (1 - e^{-\beta_1 M_1})}{(1 - e^{-\beta_1 M_1} - e^{-\beta_2 M_2})} = \bar{M}_{n1} + \bar{M}_{n2} \quad (19)$$

进入共聚物中 M_1 单体数和 M_2 单体数分别为:

$$d[M_1] = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l i N_{ij} = \frac{N}{2} \left[\frac{(1 - e^{-\beta_2 M_2})}{(1 - e^{-\beta_1 M_1} - e^{-\beta_2 M_2})} \right] \quad (20)$$

$$d[M_2] = \frac{N}{2} \left[\frac{(1 - e^{-\beta_1 M_1})}{(1 - e^{-\beta_1 M_1} - e^{-\beta_2 M_2})} \right] \quad (21)$$

由(20)、(21)式得到组成方程中, 代入(13)、(14)式也可得到 Mayo-Lewis 简单共聚物组成方程.

2.4 组成方程的物理内涵

若将聚合度的定义推广为进入聚合物分子中单体残基的数目, 由歧化终止自由基线性共聚物的数均分子量(15)式可得两种单体数均聚合度 $\bar{X}_{n1}$ 、 $\bar{X}_{n2}$ 分别为:

$$e^{-M_1 \beta_1} = 1 - \frac{1}{\bar{X}_{n1}}, \quad e^{-M_2 \beta_2} = 1 - \frac{1}{\bar{X}_{n2}} \quad (22)$$

将(22)式代入组成方程(18)式可得到平均进入共聚物分子中两种单体单体的数量之比为:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(1 - e^{-\beta_2 M_2})}{(1 - e^{-\beta_1 M_1})} = \frac{\bar{X}_{n1}}{\bar{X}_{n2}} \quad (23)$$

由偶合终止自由基线性共聚物的数均分子量(19)式可得到两种单体数均聚合度 $\bar{X}_{n1}$ 、 $\bar{X}_{n2}$:

$$e^{-M_1 \beta_1} = \frac{\bar{X}_{n1} - 1}{\bar{X}_{n1} + \bar{X}_{n2} - 1}, \quad e^{-M_2 \beta_2} = \frac{\bar{X}_{n2} - 1}{\bar{X}_{n1} + \bar{X}_{n2} - 1} \quad (24)$$

将(24)式代入组成方程也可得到平均进入共聚物分子中两种单体单体的数量之比为：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(1 - e^{-\beta_2 M_2})}{(1 - e^{-\beta_1 M_1})} = \frac{\bar{X}_{n1}}{\bar{X}_{n2}} \quad (25)$$

因无论是歧化终止或是偶合终止自由基线性共聚物,在 1 : 1 的理想共聚物中有 $\bar{X}_{n1} = \bar{X}_{n2}$, 于是 $d[M_1]/d[M_2] = \bar{X}_{n1}/\bar{X}_{n2} = 1$. 将最可几分布条件下

所得到的共聚物组成方程和 Mayo-Lewis 简单共聚物组成方程相比较可知,尽管由不同的方法导出的组成方程数学表达式不同,但其物理意义完全一样. 同时,为进一步阐明两种方法的一致性,我们以单体丙烯腈和单体丙烯酸甲脂共聚合的实验数据^[9]和理论计算进行对比(见表 1).

Table 1 The copolymerization of acrylonitrile(M₁) and methyl acrylate(M₂) in aqueous solution^a

Expt No.	Expt data		Theoretically calculated by Eq. (16), (17)	
	[M ₁]/[M ₂]	d[M ₁]/d[M ₂]	d[M ₁]/d[M ₂]	Calculated by Mayo-Lewis equation d[M ₁]/d[M ₂] ^b
1	5.984	5.4230	5.5912	5.5912
2	4.007	3.6443	3.7210	3.7210
3	2.459	2.2512	2.2590	2.2590
4	1.465	1.3454	1.3298	1.3298
5	1.021	0.9794	0.9180	0.9180

Copolymerization condition ^aThe reaction is carried out in the 52 percent NaSCN aqueous solution with azodiisobutyronitrile initiation at the temperature of 60℃, maintaining the conversion rate at 10% ; ^bCorresponding experimental values of [M₁]/[M₂], and d[M₁]/d[M₂] are substitute into Mayo-Lewis equation, the reactivity ratios $r_1 = 0.95$ and $r_2 = 1.17$ are obtained by the “methode of intersections”

2.5 共聚物中单体单元的序列分布
沿用 Alfrey-Goldfinger 思路,利用概率论的方

法^[10],若要生成 i 个 M_1 单元构成的链段,即 iM_1 序列,有：

$$- M_2 - M_1 - \overbrace{- M_1 - M_1 - \cdots - M_1 - M_1 -}^{i-1} - M_1 - M_2 -$$

设该链段是由链 $i - 1$ 次 $- M_1 \cdot$ 与 M_1 反应和 1 次 $- M_1 \cdot$ 与 M_2 连续反应而生成,则生成该链段的几率或序列分布为：

$$n_1(i) = P_{11}^{i-1} (1 - P_{11}) = e^{-\beta_1 (i-1) M_1} (1 - e^{-\beta_1 M_1}) \quad (26)$$

M_1 序列的数均长度为：

$$\begin{aligned} \bar{N}_1 &= \sum_{i=1}^m n_1(i) i = - \frac{(1 - e^{-\beta_1 M_1})}{M_1 e^{-\beta_1 M_1}} \frac{\partial}{\partial \beta_1} \sum_{i=1}^m e^{-\beta_1 M_1 i} \\ &= \frac{1}{(1 - e^{-\beta_1 M_1})} \quad (m \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (27)$$

同理生成 jM_2 序列的几率或序列分布为：

$$n_2(j) = P_{22}^{j-1} (1 - P_{22}) = e^{-\beta_2 (j-1) M_2} (1 - e^{-\beta_2 M_2}) \quad (28)$$

M_2 序列的数均长度为：

$$\bar{N}_2 = \sum_{j=1}^n n_2(j) j = \frac{1}{(1 - e^{-\beta_2 M_2})} \quad (n \rightarrow \infty) \quad (29)$$

根据 Alfrey-Goldfinger 简单共聚物组成方程,即在共聚物中 M_1 单元对 M_2 单元之比应等于其数均长度之比,于是得到

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\bar{N}_1}{\bar{N}_2} = \frac{(1 - e^{-\beta_2 M_2})}{(1 - e^{-\beta_1 M_1})} \quad (30)$$

将(13)、(14)式代入(30)式也可得到 Mayo-Lewis 简单共聚物的组成方程.

综上所述,由于共聚合反应的复杂性,目前对其研究一般以共聚物的组成最为重要. 尽管运用聚合反应的统计理论也能够从理论上得到共聚物分子量分布关系式和序列分布关系式^[11],但所求的公式包含有较多的参数,数学运算比较复杂. 本文从统计物理的基本原理出发,在简单共聚模型的基础上,将共聚物分子量分布函数和组成方程纳入一个体系,所得的结果具有明确的物理、化学意义,并将有助于从另一方面系统地研究共聚物中分子量分布、单体的平均组成和链段的序列分布等.

致谢 感谢四川大学吴大诚教授为本文的修改提出的重要建议,同时也感谢四川大学王玉忠教授为本文提供主要文献.

REFERENCES

1 Mayo F R, Lewis F M. J Am Chem Soc, 1944, (66) :1594 ~ 1601

2 Alfred T, Goldfinger G. J Chem Phys, 1944, 12 (6) :205 ~ 209

3 Chen Xing(陈星), Dong Lejuan(董乐娟), Hu Liping(胡力平), Jiao Shuke(焦书科). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1990, (3) :16 ~ 20

4 Ling Jun(凌君), Shen Zhiquan(沈之荃), Chen Wanli(陈万里). Science in China, Ser B(中国科学 B 辑), 2002, (4) :308 ~ 315

5 Stockmayer W H. J Chem Phys, 1943, 11 (2) :45 ~ 55

6 Zhang Xinghui(张星辉), Wang Jun(王骏). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 2005, (5) :725 ~ 730

7 Wu Dacheng(吴大诚). Polymer Communications(高分子通讯), 1985, (1) :1 ~ 5

8 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 ~ 87

9 Lin Shang'an(林尚安), Lu Yun(陆耘), Liang Zhaoxi(梁兆熙). Polymer Chemistry(高分子化学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2000. 630 ~ 631

10 Rudin A. In Xu Zhixiang, tran(徐支祥译). The Element of Polymer Science and Engineering(聚合物科学与工程学基本原理). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1988. 271 ~ 273

11 Tang Aoqing(唐敖庆). The Statistical Theory of Polymer Reaction(高分子反应统计理论). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1985. 293 ~ 365

THE DEDUCTION OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION FUNCTION AND COMPOSITION EQUATION IN THE SIMPLE COPOLYMER MODEL

WANG Jun¹, ZHANG Xinghui²

(¹ Chengdu Municipal Science and Technology Bureau, Chengdu 610012)

(² Department of Applied Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

Abstract In this paper, a new theoretical way to deduce molecular weight distribution functions in the simple copolymer model is given according to the most probable state using the basic principle in statistical physics for two systems of typical linear copolymers, the forming of which obeys the mechanism of free radical termination by combination and disproportionation. In combination with kinetics principle and probability of the free radical copolymerization, the composition equations *i. e.* the Mayo-Lewis and the Alfrey-Goldfinger copolymer composition equations are obtained through these distribution functions. This study could help to understand the physical foundation of composition equation in the simple copolymer model and offer at the same time a new method to analyze the free radical copolymerization mechanism.

Key words Copolymer, Free radical copolymerization, Molecular weight distribution function, The simple copolymer model, Copolymer composition equation