

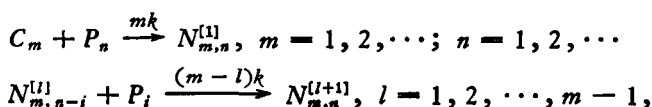
聚合物接枝反应的动力学分析*

颜 德 岳

(同济大学化学系)

偶联接枝反应,例如阴离子活性聚合物与聚对卤代甲基苯乙烯的接枝反应^[1],以及阳离子活性聚四氢呋喃与聚乙烯基吡啶的接枝反应^[2],近年常见报道。本工作对上述反应进行动力学分析,求得了分子量分布函数、平均分子量、接枝分布、接枝度和接枝率等公式。然后,又将所得公式作适当修正,使之进一步适用于其它类型的接枝反应。

设: C_m 是聚合度为 m 的骨架聚合物,它的每个结构单元都有一个可反应的官能团; P_n 表示聚合度为 n 的活性预聚物, $N_{m,n}^{[l]}$ 则代表其骨架的聚合度为 m ,支链的总聚合度为 n ,并且具有 l 条支链的接枝共聚物。偶联接枝反应的反应方程如下:



适合上列反应方程的动力学微分方程组为:

$$dC_m/dt = -mkC_m \sum_n P_n, n = 1, 2, \dots \quad (1)$$

$$dP_n/dt = -kP_n \sum_m mC_m - \sum_m \sum_{l=1}^m (m-l)kP_n \sum_{n=l}^{\infty} N_{m,n}^{[l]},$$

$$n = 1, 2, \dots \quad (2)$$

$$dN_{m,n}^{[1]}/dt = mkC_mP_n - (m-1)kN_{m,n}^{[1]} \sum_n P_n \quad (3)$$

$$dN_{m,n}^{[l]}/dt = (m-l+1)k \sum_{i=1}^{n-l+1} P_i N_{m,n-i}^{[l-1]} - (m-l)kN_{m,n}^{[l]} \sum_n P_n,$$

$$l = 2, 3, \dots, m \quad (4)$$

初始条件为 $C_m|_{t=0} = C_0\beta_m$, $\sum_m C_m|_{t=0} = C_0$, $P_n|_{t=0} = P_0\alpha_n$, $\sum_n P_n|_{t=0} = P_0$, $N_{m,n}^{[l]}|_{t=0} = 0$ 。这里 C_0 为骨架聚合物的初始总浓度, β_m 为其中 m 聚体的数量分数; P_0 为活性预聚物的初始总浓度, α_n 为其中 n 聚体的数量分数。本文处理的反应体系必须满足下列守恒条件:

* 1982年3月9日收到。

$$\sum_n P_n = P_0 - \sum_m \sum_{l=1}^m l \sum_{n=l}^{\infty} N_{m,n}^{[l]} \quad (5)$$

$$C_0 \beta_m - C_m = \sum_{l=1}^m \sum_{n=l}^{\infty} N_{m,n}^{[l]} \quad (6)$$

由(6)可得:

$$s_0 - \sum_m m C_m = \sum_m m \sum_{l=1}^m \sum_{n=l}^{\infty} N_{m,n}^{[l]} \quad (7)$$

式中 $s_0 = C_0 \sum_m m \beta_m$ 为骨架聚合物上偶联基团的初始总浓度。将(5)和(7)代入(2), 再令

$$\lambda = \left(P_0 - \sum_n P_n \right) / P_0 \quad (8)$$

为活性预聚物的反应程度, 于是不难得到:

$$d\lambda/dt = P_0 k (1 - \lambda)(f - \lambda) \quad (9)$$

式中

$$f = s_0 / P_0 \quad (10)$$

是骨架聚合物上的偶联基团和活性预聚物的克分子比。若将(1)–(4)诸式分别除以(9), 便可将动力学微分方程组转换为:

$$dC_m/d\lambda = -m C_m / (f - \lambda), \quad m = 1, 2, \dots \quad (11)$$

$$dP_n/d\lambda = -P_n / (1 - \lambda), \quad n = 1, 2, \dots \quad (12)$$

$$dN_{m,n}^{[1]}/d\lambda = m C_m P_n / P_0 (1 - \lambda)(f - \lambda) - (m - 1) N_{m,n}^{[1]} / (f - \lambda) \quad (13)$$

$$dN_{m,n}^{[l]}/d\lambda = (m - l + 1) \sum_{i=1}^{n-l+1} P_i N_{n-i}^{[l-1]} / P_0 (1 - \lambda)(f - \lambda) - (m - l) N_{m,n}^{[l]} / (f - \lambda), \quad l = 2, 3, \dots, m \quad (14)$$

初始条件转换为: $C_m|_{\lambda=0} = C_0 \beta_m$, $\sum_m C_m|_{\lambda=0} = C_0$, $P_n|_{\lambda=0} = P_0 \alpha_n$, $\sum_n P_n|_{\lambda=0} = P_0$, $N_{m,n}|_{\lambda=0} = 0$

由(11)式得到:

$$C_m = C_0 \beta_m (1 - q)^m \quad (15)$$

式中

$$q = \lambda / f = \left(P_0 - \sum_n P_n \right) / s_0 \quad (16)$$

是骨架聚合物上偶联官能团的反应程度。再由(15)可得:

$$P_n = P_0 (1 - f q) \alpha_n \quad (17)$$

进一步求解, 最后得到:

$$N_{m,n}^{[l]} = C_0 \beta_m \binom{m}{l} q^l (1 - q)^{m-l} \sum_{K=1}^l \prod_{K=1}^l \alpha_{n_K} \quad (18)$$

在这里, n_K 代表在 l 臂接枝共聚物分子中第 K 条支链的聚合度, α_{n_K} 则表示聚合度为 n_K 的预聚物分子在全部预聚物中所占的数量分数。若对(18)按指标 l 求和, 再把 C_m 记为 $N_{m,0}^{[0]}$, 并合并到求和中去, 则有:

$$N_{m,n} = C_0 \beta_m \sum_{l=0}^m \binom{m}{l} q^l (1-q)^{m-l} \sum_{\sum_{K=1}^l n_K = n} \prod_{K=1}^l \alpha_{n_K} \quad (19)$$

这里我们已经定义:

$$\left\{ \sum_{\sum_{K=1}^l n_K = n} \prod_{K=1}^l \alpha_{n_K} \right\}_{l=0} = 1 \quad (20)$$

(19) 是以 m 和 n 为随机变量的两维分布. 关于因子 $\sum_{\sum_{K=1}^l n_K = n} \prod_{K=1}^l \alpha_{n_K}$ 的具体计算技巧, 另

文已有详细说明^[3], 这里不再赘述.

接枝共聚物的数均和重均分子量可以分别定义如下:

$$\bar{M}_n = \frac{W_2 \sum_n n P_n + \sum_{m,n} (m W_1 + n W_2) N_{m,n}}{\sum_n P_n + \sum_{m,n} N_{m,n}} \quad (21)$$

$$\bar{M}_w = \frac{W_2^2 \sum_n n^2 P_n + \sum_{m,n} (m W_1 + n W_2)^2 N_{m,n}}{W_2 \sum_n n P_n + \sum_{m,n} (m W_1 + n W_2) N_{m,n}} \quad (22)$$

利用 (17) 可得:

$$\sum_n P_n = P_0 (1 - f q) \quad (23)$$

$$\sum_n n P_n = P_0 (1 - f q) \sum_n n \alpha_n \quad (24)$$

$$\sum_n n^2 P_n = P_0 (1 - f q) \sum_n n^2 \alpha_n \quad (25)$$

据另文^[3]可知

$$\sum_{n=l}^{\infty} \sum_{\sum_{K=1}^l n_K = n} \prod_{K=1}^l \alpha_{n_K} = 1 \quad (26)$$

$$\sum_{n=l}^{\infty} n \sum_{\sum_{K=1}^l n_K = n} \prod_{K=1}^l \alpha_{n_K} = l \sum_n n \alpha_n \quad (27)$$

$$\sum_{n=l}^{\infty} n^2 \sum_{\sum_{K=1}^l n_K = n} \prod_{K=1}^l \alpha_{n_K} = l \left\{ \sum_n n^2 \alpha_n + (l-1) \left(\sum_n n \alpha_n \right)^2 \right\} \quad (28)$$

因此,

$$\sum_{m,n} N_{m,n} = C_0 \quad (29)$$

$$\sum_{m,n} (mW_1 + nW_2)N_{m,n} = C_0W_1 \sum_m m\beta_m + s_0qW_2 \sum_n n\alpha_n \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \sum_{m,n} (mW_1 + nW_2)^2 N_{m,n} = & C_0W_1^2 \sum_m m^2\beta_m + 2C_0W_1W_2q \sum_m m^2\beta_m \sum_n n\alpha_n \\ & + s_0W_2^2q \sum_n n^2\alpha_n + C_0W_2^2q^2 \sum_m m^2\beta_m \\ & \cdot \left(\sum_n n\alpha_n \right)^2 - s_0W_2^2q^2 \left(\sum_n n\alpha_n \right)^2 \end{aligned} \quad (31)$$

于是可求得:

$$\bar{M}_n = \frac{C_0\bar{M}'_n + P_0\bar{M}''_n}{C_0 + P_0(1-fq)} \quad (32)$$

$$\bar{M}_w = \frac{C_0\bar{M}'_w\bar{M}'_n + P_0\bar{M}''_w\bar{M}''_n + 2s_0q\bar{M}'_w\bar{M}''_n - s_0(q\bar{M}'_n)^2(1 - s_0\bar{M}'_w/C_0\bar{M}'_n)}{C_0\bar{M}'_n + P_0\bar{M}''_n} \quad (33)$$

这里的 $\bar{M}'_n$ 、 $\bar{M}''_n$ 、 $\bar{M}'_w$ 、 $\bar{M}''_w$ 分别代表骨架聚合物及活性预聚物的数均与重均分子量。由 (32) 可得偶联官能团的反应程度为:

$$q = \frac{P_0}{s_0} \left(1 - \frac{\bar{M}''_n}{\bar{M}'_n} \right) + \frac{C_0}{s_0} \left(1 - \frac{\bar{M}'_n}{\bar{M}_n} \right) \quad (34)$$

活性聚合物的反应程度为

$$\lambda = 1 + \frac{C_0}{P_0} \left(1 - \frac{\bar{M}'_n}{\bar{M}_n} \right) - \frac{\bar{M}''_n}{\bar{M}'_n}$$

上式和 Asami 等人^[3]报道的公式一致。按照董履和的定义^[4], 接枝分布函数如下:

$$\sum_{n=l}^{\infty} N_{m,n}^{[l]} = C_0\beta_m \binom{m}{l} q^l (1-q)^{m-l} \quad (35)$$

上式代表体系中骨架的聚合度为 m , 且有 l 条支链的接枝共聚物分子的浓度。具有 l 条支链的接枝共聚物分子的总浓度为

$$\sum_{m,n} N_{m,n}^{[l]} = C_0q^l \sum_m \beta_m \binom{m}{l} (1-q)^{m-l} \quad (36)$$

每个骨架聚合物分子上接枝点的平均数如下:

$$\bar{G} = \sum_{m,n} \sum_{l=0}^m l N_{m,n}^{[l]} / C_0 = s_0q / C_0 \quad (37)$$

还有两种常用的表征接枝共聚过程的参数, 即接枝度和接枝率。所谓接枝率 (grafting success), 就是在骨架聚合物分子中至少被接枝一次的聚合物分子的百分数^[5-7], 亦即

$$\text{接枝率} = \left(C_0 - \sum_m C_m \right) / C_0 = 1 - \sum_m \beta_m (1-q)^m \quad (38)$$

关于接枝度 (grafting degree), 本文采用原始文献^[5]中规定的 pfropfgrad 的定义, 即已被接枝的活性预聚物的重量与所得接枝共聚物的重量比:

$$\text{接枝度} = \frac{P_0W_2 \sum_n n\alpha_n - W_2 \sum_n nP_n}{\sum_{m,n} (mW_1 + nW_2)N_{m,n}} = \frac{s_0q\bar{M}''_n}{C_0\bar{M}'_n + s_0q\bar{M}''_n} \quad (39)$$

上面已列出了表征偶联接枝反应的几乎所有参数, 但所得到的公式都以活性预聚物在偶联接枝过程中不丧失反应活性为前提。但是, 在偶联接枝反应中, 常常伴随着发生活性预聚物的链终止反应。如果副反应只牵涉到单基终止, 那么在反应结束以后, 只要把前面引入的参数 λ 理解为前人^[5,6]定义的接枝效率 (grafting efficiency), 前面的公式便可适用。若副反应还涉及双基终止, 则必须对上面给出的一些公式作适当的修正。以数均分子量为例, 在 (21) 式中, 分子和分母的首项本来代表未反应活性预聚物对各有关统计矩数的贡献。在有单基终止, 并且反应已定量完成 (即活性预聚物已经耗尽) 的情况下, 可以把 (21) 式中分子和分母的首项理解为单基链终止的预聚物对各有关统计矩数的贡献, 若还存在活性预聚物的双基终止, 则可考虑如下,

设: $\mu =$ 单基终止的预聚物分子数/发生链终止反应的活性预聚物分子总数 (40)

此时, 体系中聚合物分子的总数 (亦即零级矩数) 应为:

$$C_0 + \frac{1}{2} P_0(1 + \mu)(1 - fq) \quad (41)$$

又因为双基终止使体系中已失活预聚物的分子数减少, 同时使已失活预聚物的分子量增加, 这两种因素对一级矩的影响恰好相互抵消, (21) 式中分子的首项保持不变。所以此时数均分子量应为:

$$\bar{M}_n = \frac{C_0 \bar{M}'_n + P_0 \bar{M}''_n}{C_0 + \frac{1}{2} P_0(1 + \mu)(1 - fq)} \quad (42)$$

经过类似的考虑, 还可得到

$$\begin{aligned} \bar{M}_w = & \frac{[P_0(2 - \mu)(1 - fq) + s_0 q] \bar{M}''_w \bar{M}''_n + C_0 \bar{M}'_w \bar{M}'_n + 2s_0 q \bar{M}'_w \bar{M}''_n - s_0 (q \bar{M}''_n)^2}{C_0 \bar{M}'_n + P_0 \bar{M}''_n} \\ & + \frac{(s_0 q \bar{M}''_n)^2 \bar{M}'_w / C_0 \bar{M}'_n}{C_0 \bar{M}'_n + P_0 \bar{M}''_n} \end{aligned} \quad (43)$$

由 (42) 可得

$$q = \frac{1}{f} - \frac{2}{f(1 + \mu)} \left\{ \frac{\bar{M}''_n}{\bar{M}_n} - \frac{C_0}{P_0} \left(1 - \frac{\bar{M}'_n}{\bar{M}_n} \right) \right\} \quad (44)$$

或

$$\lambda = 1 - \frac{2}{1 + \mu} \left\{ \frac{\bar{M}''_n}{\bar{M}_n} - \frac{C_0}{P_0} \left(1 - \frac{\bar{M}'_n}{\bar{M}_n} \right) \right\} \quad (45)$$

或

$$\mu = \frac{2}{1 - \lambda} \left\{ \frac{\bar{M}''_n}{\bar{M}_n} - \frac{C_0}{P_0} \left(1 - \frac{\bar{M}'_n}{\bar{M}_n} \right) \right\} - 1 \quad (46)$$

其它分子参数的表达式无须修正。(42) 式经过适当的变换, 便可得到 Asami 等人^[3]的数均分子量公式。用不同的方法得到的结果一致, 说明本文的理论处理是正确的。

本文的理论还可进一步推广其应用范围。例如, 在苯乙烯单体和聚丁二烯的自由基型接枝共聚合反应中, 骨架聚合物是聚丁二烯, 分子链上的双键就是偶联基团, 而聚苯乙烯自由基便是活性预聚物; 自由基的歧化和重结合则是活性预聚物的单基和双基终止。因

此本文的理论依然可以适用.

参 考 文 献

- [1] Asami, R, et al., (a). *Macromolecules*, 1979, 12, 378; 383. (b). *Polymer J.*, 1981, 13, 141.
- [2] Richards, D. H., et al., *Euro. Polym. J.*, 1978, 14, 509.
- [3] 顾德岳, 高分子通讯, 1983, (1), 56.
- [4] Tung, L. H., Wiley, R. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, 1413.
- [5] Fischer, J. P., *Angew. Makromol. Chem.*, 1973, 33, 35.
- [6] Tung, L. H. Ed. "Fractionation of Synthetic Polymers, Principles and Practices", Marcel Dekker, New York, 1977, p. 459.
- [7] 董履和, "关于高分子分子量及其分布的报告," 1978年来京讲演记录, 兰州大学高分子教研室编印.

A KINETIC ANALYSIS FOR THE COUPLING GRAFT OF POLYMERS

Yan Deyue

(Department of Chemistry, Tongji University)

ABSTRACT

In this work, the coupling graft of polymers is treated by means of kinetics. The expression of the molecular weight distribution of grafting copolymer is a bi-dimensional distribution function with two variables n and m , where n is defined as the total degree of polymerization of the branches and m represents the degree of polymerization of back-bone. On the basis of this, all of the molecular parameters, such as the number and weight average molecular weights, the grafting distribution, the grafting degree and the grafting success, etc., can be derived. If the termination of the living prepolymer is present during the grafting reaction process, parameter λ introduced in this paper must be regarded as the grafting efficiency, and some equations obtained must be revised. The revised equations are still applicable for some other types of grafting reaction. For instance, these theoretical equations are appropriate also for the free radical copolymerization of styrene on polybutadiene.