

接枝共聚物结构的理论分析*

陈欣方 鲁崇贤

(吉林大学理论化学研究所) (北京化工学院)

在非交联型聚合物中,接枝共聚物的分子结构最为复杂,它既取决于整个共聚物的分子量分布和平均分子量,又与骨架和接枝链的链长分布和平均链长紧密相关。此外,接枝产物的接枝数分布、平均接枝数、接枝点间链段的平均分子量及其分子量分布等都是描述这类共聚物的重要参数。因此,接枝共聚物分子结构的精确表征,是一个尚待解决的研究课题。近十年来,以含有偶联基团的预聚体作为接枝骨架,通过和活性预聚物的偶联反应,可制备预知结构的接枝聚合物^[1,2],为接枝共聚物分子结构的定量表征和研究支化结构与性能的关系提供了实验基础。本文用概率方法推导了表征接枝共聚物结构的诸分子参数关系式,所得理论结果适于讨论单体对聚合物的接枝反应。

一、二元接枝

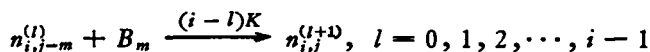
设 X_i 和 Y_i 分别表示骨架预聚物(由结构单元 A 组成)和活性预聚物(由结构单元 B 组成)中 i 聚物的数量分数,每个 A 含有一可与活性预聚物反应的偶联基团。当偶联反应程度为 P_A 时,从体系中任取一骨架链已接上 l 条支链且共聚物由 a 个 A 和 b 个 B 组成的概率

$$P_{a,b}(l) = X_a \binom{a}{l} p_A^l (1 - p_A)^{a-l} \sum_{\sum_K l_K = b} l! \prod_K \frac{y_K^{l_K}}{l_K!} \quad (1)$$

令 $n_{a,b}^{(l)}$ 表示含有 l 条支链且由 a 个 A 和 b 个 B 组成的共聚物数,有

$$n_{a,b}^{(l)} = N_A P_{a,b}(l) = N_A X_a \binom{a}{l} p_A^l (1 - p_A)^{a-l} \sum_{\sum_K l_K = b} l! \prod_K \frac{y_K^{l_K}}{l_K!} \quad (2)$$

式中, N_A 表示骨架预聚物数,(2)式也可从动力学方法得到。设接枝反应进行到 t 时,骨架和活性预聚物中未反应 i 聚物数分别为 A_i 和 B_i ,则有如下反应方程:



由此可立即写出动力学微分方程组:

$$-dA_i/dt = iKA_i \sum_j B_j \quad (3)$$

* 主要结果曾在高分子统计理论讨论会上(1981年8月于长春)宣读。本刊于1982年1月16日收到。

$$-dB_i/dt = KB_i \sum_{l=0}^i \sum_{j=l}^{\infty} (i-l) n_{i,j}^{(l)} \quad (4)$$

$$-dn_{i,j}^{(l)}/dt = -(i-l+1)K \sum_{m=1}^{j-l+1} B_m n_{i,j-m}^{(l-1)} + (i-l)Kn_{i,j}^{(l)} \sum_j B_j, \\ l = 1, 2, \dots, i \quad (5)$$

因为 $\sum_i i \sum_{l=1}^i \sum_{j=l}^{\infty} n_{i,j}^{(l)} = N_A \sum_i iX_i = \sum_i iA_i$, $\sum_i \sum_{l=1}^i l \sum_{j=l}^{\infty} n_{i,j}^{(l)} = N_B P_B$ 和 $\sum_j B_j = N_B(1 - P_B)$, (4) 式简化为

$$-dB_i/dt = N_B KB_i(r - p_B) \quad (6)$$

上式对指标 i 求和, 得

$$dp_B/dt = N_B K(1 - p_B)(r - p_B) \quad (7)$$

式中, N_B 为起始活性预聚物数, r 表示偶联基团数与活性链数之比, p_B 表示活性链对骨架的接枝程度 ($p_B = r p_A$). 将 (3), (6) 和 (5) 式分别除以 (7) 式, 得到以 p_B 为独立变量的微分方程组, 解之, 最后得到与 (2) 式完全相同的 $n_{a,b}^{(i)}$ 表示式. 显然, 动力学方法远较概率处理烦琐, 概率方法一步即写出的关系式, 用解动力学微分方程的方法则要经历相当冗繁的运算过程, 可以认为, 在处理非线性型聚合物的统计性质时, 用直接解动力学微分方程的方法不是一种好的理论方法.

令 $n_{a,b}$ 表示由 a 个 A 和 b 个 B 组成的共聚物数, n_i 表示总结构单元数为 i 的共聚物数, 显然有

$$n_{a,b} = \sum_{i=0}^a n_{a,b}^{(i)} \quad (8)$$

$$n_i = \sum_{a+b=i} n_{a,b} \quad (9)$$

定义 $W_{a,b}$ 为体系中由 a 个 A 和 b 个 B 组成的接枝共聚物的重量分数, W_m 为分子量等于 m 的共聚物的重量分数, 鉴于接枝聚合物的数量分布和重量分布存在简单对应关系, 根据 (8) 和 (9) 式可立即得到相应的重量分布关系式:

$$W_{a,b} = \frac{(am_1 + bm_2)n_{a,b}}{\sum_{a,b} (am_1 + bm_2)n_{a,b} + N_B(1 - p_B)M_{n_2}} \quad (10)$$

$$W_m = \sum_{am_1 + bm_2 = m} W_{a,b} \quad (11)$$

式中, m_1 和 m_2 分别表示 A 和 B 的分子量, M_{n_2} 表示活性预聚物的数均分子量. 运用数字计算方法, 不难从 (11) 和 (10) 式算得一维和二维重量分数分布曲线.

根据母函数的性质^[3], 推导得接枝共聚物和未接枝预聚物的混合物的数均和重均分子量:

$$M_n = \frac{rM_{n_1} + P_{n_1}M_{n_2}}{r + P_{n_1}(1 - rp_A)} \quad (12)$$

$$M_w = \frac{rP_{w_1}(m_1 + p_A M_{n_2})^2 + M_{n_2}(M_{w_2} - rp_A^2 M_{n_2})}{rm_1 + M_{n_2}} \quad (13)$$

这里, P_{n_1} 和 P_{w_1} 分别表示骨架预聚物的数均和重均聚合度, M_{n_1} 表示骨架预聚物的数均分子量, M_{w_1} 表示活性预聚物的重均分子量. (12) 和 (13) 式也可根据数均和重均分子量的定义直接推导得到^[1,3].

定义 $X^{(l)}$ 为接枝数等于 l 的共聚物占的数量分数, σ 表示平均接枝数. 从 (2) 式可得

$$X^{(l)} = \sum_a X_a \binom{a}{l} p_A^l (1 - p_A)^{a-l} \quad (14)$$

$$\sigma = \sum_{l=1}^{\infty} l \sum_{a,b} n_{a,b}^{(l)} / \sum_{a,b,l} n_{a,b}^{(l)} = p_A P_{n_1} \quad (15)$$

体系中所有聚合物(包括接枝共聚物和未反应的均聚物)的平均支链数

$$\sigma' = rp_A P_{n_1} / [r + P_{n_1}(1 - rp_A)] \quad (16)$$

当接枝程度较高时, 接枝点间链段数均分子量

$$M_b = \sum_j jX_j m_1 / \sum_j jX_j p_A = m_1 / p_A \quad (17)$$

当骨架预聚物和活性预聚物的结构参数确定后, 接枝共聚物的分子量分布、平均分子量、接枝数分布和平均接枝数等结构参数仅是自变量 p_A 的函数. 因此, 只要从实验上测得 p_A , 接枝共聚物的所有分子参数即可从相应关系式计算得到. p_A 可根据 GPC 实验直接估算, 也可从预聚物和接枝共聚物的数均分子量的测定按下式计算:

$$p_A = \frac{1}{r} \left(1 - \frac{rM_{n_1} + P_{n_1}M_{n_2} - rM_n}{P_{n_1}M_n} \right) \quad (18)$$

若 $M_{n_1} \gg rm_1$ 和 $P_{n_1} \gg r$, 上式简化为:

$$p_A = \frac{1}{r} \left(1 - \frac{M_{n_2}}{M_n} \right) \quad (19)$$

现将以上近似式用以处理活性聚苯乙烯与聚氟甲基苯乙烯的偶联接枝聚合物的实验数据^[2], 结果表明, 计算结果与 GPC 法所得结果比较符合(表 1).

用类似于处理二元接枝的方法, 可推导三元和任意多元接枝共聚物的分子参数表

表 1 活性聚苯乙烯与聚氟甲基苯乙烯的偶联接枝

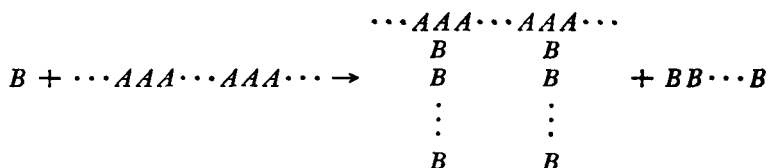
实验编号	$M_{n_1} \times 10^{-4}$	$M_{n_2} \times 10^{-4}$	$\frac{1}{r}$	$M_n \times 10^{-4}$	p_B^*	p_A	
						从(19)式计算	GPC**
LF-2	3.05	2.70	0.205	30.6	0.93	0.19	0.19
LF-12	3.05	2.70	1.15	10.8	0.62	0.86	0.71
KF-2	3.05	2.63	0.199	5.12	0.53	0.10	0.11
KF-8	3.05	2.63	0.841	3.74	0.34	0.25	0.29

* 用 GPC 法直接估算; ** 从关系式 $p_A = p_B/r$ 换算.

示式.

二、单体对骨架聚合物的接枝

单体对骨架聚合物的接枝可用如下反应方程描述:



Tung^[4] 曾研究过苯乙烯对聚丁二烯的热接枝共聚反应, 认为这类反应遵循无规接枝机理, 而且接枝链与均聚物具有相同的链长分布. 这样, 单体对聚合物的接枝可按二元偶联接枝反应处理, 均聚物相当于偶联接枝产物中未反应的活性预聚物, A 相当于偶联基团. 通常用重量接枝率 G 作为接枝效率的度量:

$$G = \frac{W - W_0}{W_0} \quad (20)$$

式中, W_0 和 W 分别表示骨架聚合物接枝前后的重量. 如果将这类接枝反应当作偶联接枝处理, (20) 式转化为以下形式:

$$G = p_B N_B M_{n_1} / N_A M_{n_1} \quad (21)$$

式中, M_{n_1} 表示均聚物的数均分子量, N_B 表示由单体生成的接枝链和均聚物的总数, p_B 表示接枝链在 N_B 中占的数量分数. 变换 (21) 式的表示形式, 可得

$$p_A = G m_1 / M_{n_1} \quad (22)$$

这里, p_A 表示骨架上已接枝单位在可接枝单位总数中占的数量分数, 它可从 G 和 M_{n_1} 的实验值按上式算得. 将由此得到的 p_A 值代入上一节的有关公式, 即可估算接枝共聚物的分子结构参数.

参 考 文 献

- [1] Takaki, M., Asami, R., Ichikawa, M., *Macromolecules*, 1977, 10(4), 850.
- [2] Takaki, M., Asami, R., Kuwata, Y., *ibid.*, 1979 12(3), 378; 383.
- [3] 陈欣方等, 中国科学, 1981, (6), 687.
- [4] Tung, L. H., Wiley, R. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, 1413.

A MATHEMATICAL ANALYSIS FOR GRAFT COPOLYMERS

Chen Xinfang

(Jilin University)

Lu Chongxian

(Beijing Institute of Chemical Engineering)

ABSTRACT

The expressions for various molecular parameters of graft copolymers are derived by means of the law of total probability and some properties of probability generating function.