

非均相聚合中窄分子量分布聚合物 形成机理的探討*

史 观 一

(中国科学院化学研究所)

控制聚合物的分子量分布,合成单分散或接近于单分散的聚合物是高分子合成方面的重要問題。要解决这个問題,就需要研究聚合物的分子量分布,寻找窄分子量分布聚合物的形成条件,并闡明其形成机理。

在前文^[1]中,本文作者与 C. E. Бреслер 等曾报导用 Ziegler-Natta 型催化剂引发异戊二烯、丁二烯聚合时,得到了分子量分布很窄的聚合物,但聚合物的分子量分布在聚合过程中并不随時間改变,說明鏈終止速度較大。为了解释此实验結果,我們曾提出新的鏈終止机理。这种机理考虑到聚合鏈进行終止时能量与构象熵的变化。在 Ziegler-Natta 型催化剂引发的非均相聚合中,分子鏈在固相催化剂的表面进行增长,它一方面借鍵能为 ΔE 的化学鍵与催化剂的活性中心連結,另一方面也因固相表面的存在而使它的活动受到了限制,导致构象熵的減少。当聚合鏈进行終止而脱离固相表面进入到溶液(聚合介質)中去时,发生自由能的变化

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S \quad (1)$$

其中构象熵的变化 ΔS 可根据鏈分子的构象統計理論算出。在前文中,我們得出

$$\Delta S = R \left(\frac{3}{2\pi} \frac{x}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

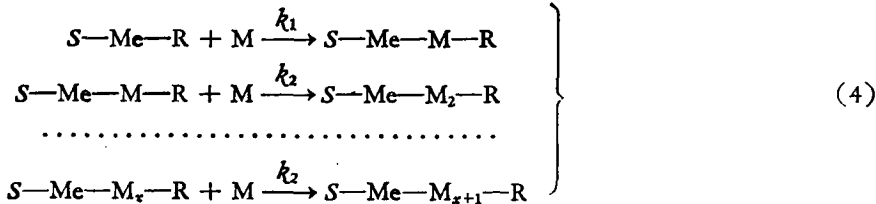
式中 R 是气体常数, x 是聚合度, b 是一个統計鏈段所含的单体单元数。但当根据式(1)与(2)推导分子量分布函数时,曾假定聚合系統中存在下列平衡:



式中 M 代表单体, R 代表烷基如乙基或异丁基。这个假定虽然有一定的实验根据^[2],但可能还是缺乏普遍性。本文通过动力学方程式的求解重新推导了分子量分布,并根据計算得到的分布函数与实验分子量分布曲綫的比較結果,进一步探討了窄分布聚合物的形成机理。

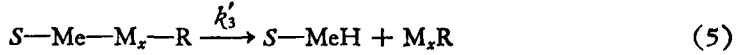
分子量分布函数的理論推导

Ziegler-Natta 型催化剂引发的非均相聚合中,鏈的引发与增长一般可表示为



* 1962年4月3日收到。

式中 Me 代表金属原子的一个价, S 代表固相表面, k_1, k_2 依次为鏈引发与鏈增长的速度常数。在非均相催化聚合中, 鏈終止机理虽然比較复杂, 但所有因鏈轉移給单体、溶剂、金属有机化合物或杂质而引起的終止都会使聚合物的分子量分布变寬, 对获得窄分布聚合物的情况, 可以不必考虑。因此唯一可能发生的終止不外是聚合鏈与固相表面脱吸的單分子終止, 即



或



上式中 k_3 是鏈終止的速度常数。根据 Eyring 的絕對反应速度理論, k_3 可表示为

$$k_3 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta E^*}{RT}} e^{\Delta S^*/R} \quad (7)$$

式中 T 是絕對温度, k 是 Boltzmann 常数, h 是 Planck 常数, $\Delta E^*, \Delta S^*$ 依次为反应的活化能与活化熵。

活化熵与鏈在过渡态的构型有关, 对于单分子的鏈終止来說, 过渡态相当于鏈与固相表面所成鏈的断裂。鏈断开后, 鏈就不再固定在固相表面上, 它的形态自然也就接近于溶液中高分子的形态了。因此, 我們可以近似地认为活化熵就是高分子鏈从固相表面进入到溶液中去时构象熵的增值, 即

$$\Delta S^* = \Delta S = R \left(\frac{3}{2\pi} \frac{x}{b} \right)^{1/2} \quad (8)$$

由此得出

$$\begin{aligned} k_3 &= \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta E^*}{RT}} e^{\left(\frac{3}{2\pi} \frac{x}{b}\right)^{1/2}} \\ &= Ae^{\left(\frac{3}{2\pi} \frac{x}{b}\right)^{1/2}} \end{aligned} \quad (9)$$

其中 $A = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta E^*}{RT}}$ 。由式(9)可知, 如果鏈終止活化能較大, 而温度又較低的話, 鏈終止只有当活化熵很大, 亦即聚合度 x 很大时才能发生。这种类型的反应是有例可以引証的, 例如蛋白質的变性虽然需要很大的活化能 (50—100 千卡/克分子), 但因为活化熵很大, 所以在室温时仍能以显著速度进行。

設 $[R_0]$ 是催化剂的表面上 MeR 的浓度, $[R_x]$ 是催化剂表面上聚合度 x 的鏈的浓度, $d[P_x]/dt$ 是 x 聚体生成速度, $d[P]/dt$ 是高分子生成的总速度, 亦即是鏈終止速度, $[M]$ 是表面上单体的浓度, 則根据(4)—(9)式, 可以列出下列动力学方程式:

$$\frac{d[R_0]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} - k_1[R_0][M] \quad (10)$$

$$\frac{d[R_1]}{dt} = k_1[R_0][M] - k_2[R_1][M] - A[R_1]e^{\left(\frac{3}{2\pi} \frac{x}{b}\right)^{1/2}} \quad (11)$$

.....

$$\frac{d[R_x]}{dt} = k_2[R_{x-1}][M] - k_3[R_x][M] - A[R_x]e^{\left(\frac{3}{2\pi} \frac{x}{b}\right)^{1/2}} \quad (12)$$

$$\frac{d[P_x]}{dt} = A[R_x]e^{\left(\frac{3-x}{2\pi b}\right)^{1/2}} \quad (13)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \sum_{x=1}^{\infty} \frac{d[P_x]}{dt} = \sum_{x=1}^{\infty} A[R_x]e^{\left(\frac{3-x}{2\pi b}\right)^{1/2}} \quad (14)$$

在列出上述方程式时,我們假定鏈的終止与活性中心的再生同时发生,由于在 Ziegler-Natta 型催化剂引发的非均相聚合中,催化剂的活性一般不随時間改变或改变很少,所以这样的假定也与实际情况相符。

在获得窄分布聚合物的实验条件下,聚合物的分子量分布已不随時間变化,因此,方程式(10)–(14)的右边实际上都等于零,对它們求解,得到

$$[R_x] = \frac{k_1[R_0]}{k_2 \prod_{r=1}^x \left[1 + a \exp\left(\frac{3r}{2\pi b}\right)^{1/2}\right]} \quad (15)$$

$$a = A/k_2[M]$$

而分子数分布函数 $Q_n(x)$ 是 x 聚体的生成速度对高分子总生成速度之比,即

$$Q_n(x) = \frac{d[P_x]/dt}{d[P]/dt} = \frac{a \exp\left(\frac{3x}{2\pi b}\right)^{1/2}}{\prod_{r=1}^x \left[1 + \exp\left(\frac{3r}{2\pi b}\right)^{1/2}\right]} \quad (16)$$

因为 $\ln \prod_{r=1}^x \left[1 + \exp\left(\frac{3r}{2\pi b}\right)^{1/2}\right] = \sum_{r=1}^x \ln \left[1 + \exp\left(\frac{3r}{2\pi b}\right)^{1/2}\right]$, 用积分代替求和,可以得出

$$\int_1^x \ln \left[1 + \exp\left(\frac{3r}{2\pi b}\right)^{1/2}\right] dr = 2a \left(\frac{2\pi}{3} bx\right)^{1/2} e^{\left(\frac{3x}{2\pi b}\right)^{1/2}} \quad (17)$$

将(17)式代入(16)式中,得到

$$Q_n(x) = \frac{a \exp\left(\frac{3x}{2\pi b}\right)^{1/2}}{\exp \left[2a \left(\frac{2\pi}{3} bx\right)^{1/2} e^{\left(\frac{3x}{2\pi b}\right)^{1/2}}\right]} \quad (18)$$

而重量分布函数則为

$$Q_w(x) = \frac{ax e^{\left(\frac{3-x}{2\pi b}\right)^{1/2}}}{\exp \left[2a \left(\frac{2\pi}{3} bx\right)^{1/2} e^{\left(\frac{3-x}{2\pi b}\right)^{1/2}}\right]} \quad (19)$$

根据函数 $Q_w(x)$ 或 $Q_n(x)$ 有极大值的条件,可以求得参数

$$a = \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{3}{2\pi bx_m}\right)^{1/2}}{\exp\left(\frac{3x_m}{2\pi b}\right)^{1/2}} \quad (20)$$

其中 x_m 是 $Q_w(x)$ 为极大值时 x 的数值。

討 論

上述結果可以引用前文中的实验数据来验证。前文中得到的分子量分布最窄的聚合物是聚异戊二烯,在 -30°C 用 $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(i\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 作催化剂制得。用离心机沉降速度法测得的分子量分布实验曲线见图 1 (以虚线表示), 峰值处的分子量为 2.05×10^6 , 相当于聚合度 $x_m = 3 \times 10^4$ 。在我们的实验条件下, b 估计在 3 左右, 将 x_m, b 的数值代入式(20), 得到 $a = 0.9 \times 10^{-33}$ 。就可根据式(19)算出理论分子量分布, 如图上的实线所示。

从图上可以看到, 理论曲线是很窄的, 这说明我们建议的链终止机理可以解释稳定态聚合中窄分布聚合物的形成, 而这结果, 一般的聚合反应理论是不能解释的。因为, 按照一般的聚合反应理论, 链终止速度常数与链长无关, 如果有链终止, 分子量分布就会变宽。

式(5)与式(6)所表示的链终止相当于不同的化学键的断裂, 它们的活化能自然也不同。式(6)的链终止只需要断开 AlR_3 与 TiCl_3 固体表面所成的桥式键, 它的活化能估计在 15 千卡/克分子左右, 而式(5)的链终止, 牵涉到 $\text{Al}-\text{C}$ 键的断裂, 活化能自然要大得多。从 $a \approx 10^{-33}$ 来估计, 活化能总在 50—60 千卡/克分子左右。这样看来, 在我们的实验条件下, 按式(5)进行链终止的可能性较大。但这样, 就会产生下列问题, 即活化能较小的链终止 [式(6)] 为什么不能发生? 据我们看来, 这可以从式(3)的平衡关系中得到解释。因为存在着式(3)的平衡, 烷基铝长链从 TiCl_3 表面脱吸后还是可以重新被吸附, 并继续增长到按式(5)进行终止时为止。每个聚合链从引发到终止可以经过很多次的吸附-脱吸过程。在这许多次的吸附-脱吸过程中, 只有当平衡破坏时, 才会发生真正的终止, 导致分子量的降低, 分子量分布的变宽。平衡被破坏的可能性自然将随温度的升高而递增, 因此温度愈高, 聚合物的平均分子量就愈低, 分子量分布也就愈宽, 这也符合于前文的实验结果。

Natta^[3], Медведев^[4] 等观察到, 当用 Ziegler-Natta 型催化剂聚合丙烯、异戊二烯、苯乙烯时, 聚合物的分子量与单体的浓度或分压无关, 而反应速度却与单体浓度或分压成正比。这样的结果与我们建议的链终止机理并无矛盾。因为, 链终止速度主要决定于活化能与活化熵, 而与链增长速度几乎无关。在我们的实验条件下, 即使单体浓度减少 40 倍 (相当于 a 从 0.9×10^{-33} 增加到 4×10^{-32}), x_m 也只不过降低 10%。

摘 要

根据作者与 C. E. Бреслер 等以前提出的链终止机理, 通过动力学方程式求解计算了分子量分布函数, 可以解释非均相稳定态聚合中窄分子量分布聚合物的形成。根据计算结果与实验分子量分布曲线的比较, 对 Ziegler-Natta 型催化剂引发的聚合过程中, 链终止的机理进行了探讨。

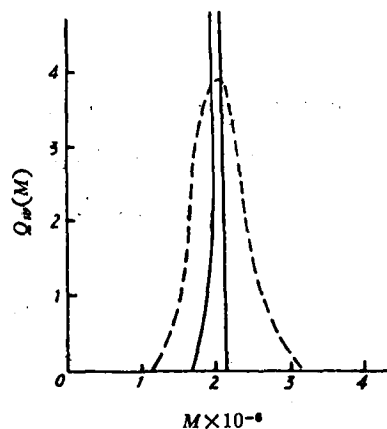


图 1 聚异戊二烯的分子量分布
虚线: 实验曲线, 实线: 理论计算曲线

致謝: 本文在写作过程中, 得到钱人元教授的帮助与讨论, 作者谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] С. Е. Бреслер, М. И. Мосевичкий, И. Я. Поддубный, 史观一, *Высокомолек. Соед.* **3**, 820 (1961).
 [2] G. Natta, J. Pasquon, *Atti. Accad. Naz. Lincei. Rend. Sc. fis.* **26**, 617 (1959).
 [3] G. Natta, *J. Polymer Sci.* **34**, 21 (1959).
 [4] Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *Высокомолек. Соед.* **2**, 1213 (1960).

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ С УЗКИМ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТАЦИОНАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

ШИ Гуань-И

(Институт Химии АН Китая)

Резюме

На основе предложенного ранее автором и др. механизма ограничения молекулярных цепей при гетерогенной полимеризации путем решения кинетических уравнений рассчитано теоретическое молекулярно-весовое распределение. Отмечено, что предложенный механизм ограничения цепей может быть использован для объяснения механизма образования полимеров с узким молекулярно-весовым распределением при стационарной полимеризации. Обсуждается химизм процесса ограничения цепей при полимеризации под воздействием катализаторов типа Пиглера-Натта.

第 5 卷 第 1 期 更 正

頁 數	行 數	誤	正
20	15	108°C/11 毫米 104—7°C/13 毫米	108°C/11 毫米 ^[10] 104—7°C/13 毫米 ^[8]
21	4	又在前五种聚合物中……	又在前四种聚合物中……
22	11—12	……于 10 分钟內滴加 90 克氰基醋酸乙酯。迴餾 5 分钟。……	……于 10 分钟內滴加 90 克氰基醋酸乙酯。再于 30 分钟內滴加 106 克溴丙烯。迴餾 5 分钟。……
23	9	实验值 ^[25] %: Cl, 22.4, 22.7	实验值 ^[27] %: Cl, 22.4, 22.7 [斯切潘諾夫法]。
25	42 行以后“报告會上的討論”一項全部取消(該篇討論非屬本文)。		