

# 极性单体阴离子型聚合反应 产物的分子量分布\*

颜德岳

(同济大学化学系)

## 摘 要

关于任意官能度多官能团引发剂瞬时引发并有单体链终止的阴离子型聚合反应体系,本工作通过非稳态动力学分析,求得了分子量分布函数和平均聚合度的一般表示式,讨论了单体的最大消耗量和聚合物的官能度分布问题,建立了从反应的初始条件和单体转化率计算产物的各种分子参数的方法。上述理论结果适用于甲基丙烯酸甲酯等极性单体在极性溶剂中的阴离子型聚合反应。数值计算的结果表明:当引发剂的官能度为2时,除了少数例外,所得聚合物的分子量分布一般具有双峰。

极性单体,例如甲基丙烯酸甲酯(下称 MMA),具有一个碳-碳双键及一个极性酯基,后者在常温下容易和作为阴离子型引发剂的金属有机化合物发生反应,形成一些低分子量化合物,使聚合反应不能进行。只有在低温条件下,上述反应才被抑制,有利于 Michael 反应的进行,使活性链加成到碳-碳双键上去<sup>[1]</sup>。据报导, MMA 在极性溶剂中的阴离子型聚合反应,若温度低于 $-75^{\circ}\text{C}$ ,则在链引发过程中不存在副反应<sup>[2,3]</sup>。即便如此,聚合过程仍然是一个竞争反应,即体系中活性链既可与单体的碳-碳双键进行链增长反应,也可与单体的酯基发生链终止反应<sup>[4,5]</sup>。五十年代初 Jordan 等人<sup>[6]</sup>用稳态法处理过这类聚合反应,得出分子量分布与单体转化率无关的结论<sup>[7]</sup>。Löhr<sup>[8]</sup>又对瞬时引发、单体终止的聚合反应作了理论研究。本文作者等<sup>[9]</sup>考虑到链引发反应的影响及引发剂的初级终止作用,重新处理了上述问题,得到分子量分布函数的严格解。由于近年来双官能团引发剂已应用于极性单体阴离子型聚合反应动力学的研究<sup>[2,3,10]</sup>,而溶解于有机溶剂的多阴离子引发剂亦已见诸报道<sup>[11]</sup>,本文推广 Löhr 的反应方程<sup>[8]</sup>,用非稳态动力学方法对多官能团引发剂瞬时引发并有单体链终止的聚合反应进行了理论处理,建立了从反应的初始条件和单体转化率计算产物分子量分布和其它分子参数的公式和方法。当引发剂的官能度为2时,聚合物的理论分布曲线,除少数例外,一般具有双峰。关于多官能团引发剂非瞬时引发并有单体链终止的聚合反应,理论研究的结果将另文报道。

\* 1980年10月31日收到。

### 反应动力学方程和分子量分布函数

设：  $I$  为加入反应系统的引发剂分子数，  $r$  为其官能度；  $N_n^{[r-1]}$  代表体系中聚合度为  $n$  而官能度为  $(r-1)$  的聚合物的分子数（显然，在该聚合物分子上已有  $l$  个官能团失活）；再设  $M$  代表单体的残余浓度，  $M_0$  为初始浓度。于是可将多官能团引发剂瞬时引发并有单体链终止的聚合反应图示如下：

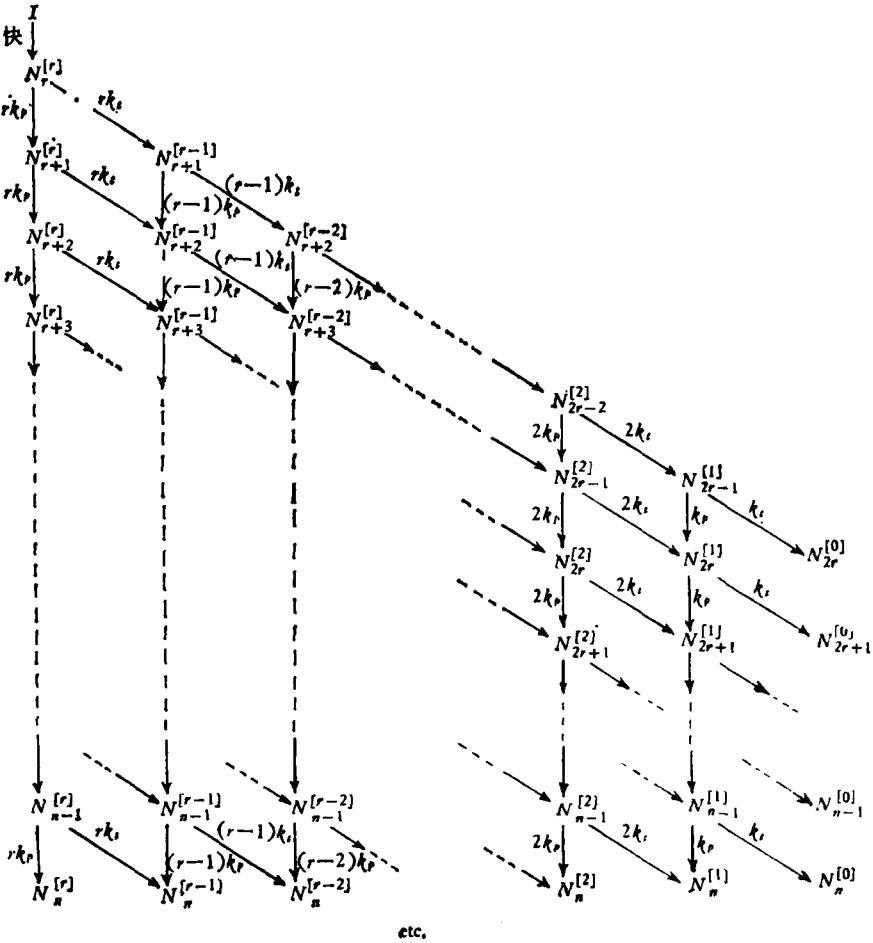


图 1. 多官能团引发剂瞬时引发并有单体链终止的聚合反应图示 ( $M$  省略)

相应于图 1 的动力学微分方程组为：

$$dN_r^{[r]}/dt = -r(k_p + k_t)MN_r^{[r]} \tag{1}$$

$$dN_{r+l}^{[r-l]}/dt = (r-l+1)k_tMN_{r+l-1}^{[r-l+1]} - (r-l)(k_p + k_t)MN_{r+l}^{[r-l]}, l = 1, 2, \dots, (r-1) \tag{2}$$

$$dN_n^{[r]}/dt = rk_pMN_{n-1}^{[r]} - r(k_p + k_t)MN_n^{[r]} \tag{3}$$

$$dN_n^{[r-l]}/dt = (r-l)k_pMN_{n-1}^{[r-l]} + (r-l+1)k_tMN_{n-1}^{[r-l+1]} - (r-l)(k_p + k_t)MN_n^{[r-l]}, l = 1, 2, \dots, (r-1) \tag{4}$$

$$dN_n^{[0]}/dt = k_tMN_{n-1}^{[1]} \tag{5}$$

初始条件为:  $N_r^{[r]}|_{x=0} = I$ ;  $M|_{x=0} = M_0$ ;  $N_n^{[r-l]}|_{x=0} = 0$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots, r$ ,  $n > r$ . 再令:

$$x = \int_0^t k_p M dt \quad (6)$$

并把  $k_p/k_t$  记为  $b$ , 把  $d/dx$  记为  $D$ , 于是可将(1)–(5)转换为下面形式:

$$[D + r(1+b)]N_r^{[r]} = 0 \quad (7)$$

$$[D + (r-l)(1+b)]N_{r+l}^{[r-l]} = (r-l+1)bN_{r+l-1}^{[r-l+1]}, \\ l = 1, 2, \dots, (r-1) \quad (8)$$

$$[D + r(1+b)]N_n^{[r]} = rN_{n-1}^{[r]} \quad (9)$$

$$[D + (r-l)(1+b)]N_n^{[r-l]} = (r-l)N_{n-1}^{[r-l]} \\ + (r-l+1)bN_{n-1}^{[r-l+1]}, \quad l = 1, 2, \dots, (r-1) \quad (10)$$

$$DN_n^{[0]} = bN_{n-1}^{[1]} \quad (11)$$

初始条件则变换为:  $N_r^{[r]}|_{x=0} = I$ ;  $M|_{x=0} = M_0$ ;  $N_n^{[r-l]}|_{x=0} = 0$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots, r$ ,  $n > r$ . 由(7) 得

$$N_r^{[r]} = Ie^{-r(1+b)x} \quad (12)$$

从(8)得到  $N_{r+l}^{[r-l]}$  的递推公式为

$$N_{r+l}^{[r-l]} = b^l \prod_{K=1}^l (r-l+K) \frac{1}{\prod_{K=1}^l [D + (r-l+K-1)(1+b)]} N_r^{[r]} \\ + \sum_{K=1}^{l-1} b^K C_{l-K} \prod_{j=1}^K (r-l+j) \frac{1}{\prod_{j=1}^K [D + (r-l+j-1)(1+b)]} \\ \cdot e^{-(r-l+K)(1+b)x} + C_l e^{-(r-l)(1+b)x} \quad (13)$$

式中  $C_{l-K}$  及  $C_l$  为积分常数。经运算后得

$$N_{r+l}^{[r-l]} = I \binom{r}{l} \left( \frac{b}{1+b} \right)^l e^{-r(1+b)x} (e^{(1+b)x} - 1)^l \quad (14)$$

从(9)式可得:

$$N_n^{[r]} = I \cdot (rx)^{n-r} e^{-r(1+b)x} / (n-r)! \quad (15)$$

再从(10)得到  $N_n^{[r-l]}$  的递推公式:

$$N_n^{[r-l]} = \frac{1}{[D + (r-l)(1+b)]^{n-r-l}} (r-l)^{n-r-l} N_{r+l}^{[r-l]} \\ + \sum_{i=1}^{n-r-l} (r-l)^{i-1} \frac{1}{[D + (r-l)(1+b)]^i} (r-l+1)^b N_{n-i}^{[r-l+1]} \\ + \sum_{i=0}^{n-r-l-1} (r-l)^i \frac{1}{[D + (r-l)(1+b)]^i} C_{n-i} e^{-(r-l)(1+b)x} \quad (16)$$

依次将  $l = 1, 2, \dots, (l-1), l$  分别代入上式, 并利用已经求得的公式和初始条件, 可以通过数学归纳法得到:

$$N_n^{[r-l]} = \frac{I \binom{r}{l} b^l}{(1+b)^{n-r}} \sum_{K=0}^l (-1)^K \binom{l}{K} \sum_{i=0}^{n-r-l} \binom{n-r-1-i}{l-1} \cdot \frac{[(r-l+K)(1+b)x]^i}{i!} \cdot e^{-(r-l+K)(1+b)x} \quad (17)$$

将上式应用于  $l=r$  时的情况, 结果仍然正确, 故不必再解方程(11)。在反应中生成的全部聚合物的分子量分布函数则为:

$$N_n = I \left\{ \frac{(rx)^{n-r} e^{-r(1+b)x}}{(n-r)!} + (1+b)^{-(n-r)} \sum_{l=1}^r \binom{r}{l} b^l \sum_{K=0}^l (-1)^K \binom{l}{K} \cdot \sum_{i=0}^{n-r-l} \binom{n-r-1-i}{l-1} \frac{[(r-l+K)(1+b)x]^i}{i!} \right\} e^{-(r-l+K)(1+b)x} \quad (18)$$

上式即为本文所处理反应体系的分子量分布函数的一般表示式。

### 平均聚合度和官能度分布

为了求各级统计矩数, 我们在(17)式左、右两边各乘上  $n^s$ , 然后按指标  $n$  求和, 即得到

$$\sum_{n=r+l}^{\infty} n^s N_n^{[r-l]} = I \binom{r}{l} b^l \sum_{K=0}^l (-1)^K \binom{l}{K} \sum_{n=r+l}^{\infty} \frac{n^s}{(1+b)^{n-r}} \cdot \sum_{i=0}^{n-r-l} \binom{n-r-1-i}{l-1} \frac{[(r-l+K)(1+b)x]^i}{i!} e^{-(r-l+K)(1+b)x}, \quad s = 0, 1, 2 \quad (19)$$

由上式可得下列公式

$$\sum_{n=r+l}^{\infty} N_n^{[r-l]} = I \binom{r}{l} (e^{bx} - 1)^l e^{-rbx} \quad (20)$$

$$\sum_{n=r+l}^{\infty} n N_n^{[r-l]} = I \binom{r}{l} e^{-rbx} (e^{bx} - 1)^{l-1} \left\{ \left[ \frac{l(1+b)}{b} + r + (r-l)x \right] e^{bx} - \frac{l(1+b)}{b} - r(1+x) \right\} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=r+l}^{\infty} n^2 N_n^{[r-l]} &= I \binom{r}{l} e^{-rbx} (e^{bx} - 1)^{l-1} \left\{ l(l-1)x^2 \right. \\ &\quad - l \left[ 2r + 2l + 1 + \frac{2l}{b} + (2r - 2l + 1)x \right] x (e^{bx} - 1) \\ &\quad + \left[ (r+l)^2 + \frac{l}{b} (2r + 2l + 1) + \frac{l(l+1)}{b^2} \right. \\ &\quad \left. + \left( 2r + 2l + 1 + \frac{2l}{b} \right) (r-l)x + (r-l)^2 x^2 \right\} (e^{bx} - 1)^2 \end{aligned} \quad (22)$$

将(20)–(22)应用于  $l=0$  时的情况, 结果仍然正确。体系中全部聚合物的统计矩数则为:

$$\sum_{n=r}^{\infty} N_n = I \quad (23)$$

$$\sum_{n=r}^{\infty} nN_n = Ir \left\{ 1 + \left( 1 + \frac{1}{b} \right) (1 - e^{-bx}) \right\} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=r}^{\infty} n^2 N_n = Ir \left\{ r - \left( 1 + \frac{1}{b} \right) \left[ 2x - \left\{ 2x + 2r \left( 2 + \frac{1}{b} \right) - 1 \right\} (1 - e^{-bx}) \right. \right. \\ \left. \left. + (r-1) \left( 1 + \frac{1}{b} \right) (1 - e^{-2bx}) \right] \right\} \quad (25) \end{aligned}$$

根据定义, 就可由(20)–(25)列出不同官能度聚合物的数均及重均聚合度公式(略), 以及全部聚合物的数均及重均聚合度公式:

$$\bar{P}_n = r \left\{ 1 + \left( 1 + \frac{1}{b} \right) (1 - e^{-bx}) \right\} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \bar{P}_w = \left\{ r - \left( 1 + \frac{1}{b} \right) \left\{ 2x - \left[ 2x + 2r \left( 2 + \frac{1}{b} \right) - 1 \right] (1 - e^{-bx}) \right. \right. \\ \left. \left. + (r-1) \left( 1 + \frac{1}{b} \right) (1 - e^{-2bx}) \right\} \right\} / \left\{ 1 + \left( 1 + \frac{1}{b} \right) (1 - e^{-bx}) \right\} \quad (27) \end{aligned}$$

(20)已给出了官能度为  $(r-l)$  的聚合物的数量, 只要将此式归一化, 就可得到相应的官能度分布函数:

$$f_{l(r-l)} = \binom{r}{l} (e^{bx} - 1)^l e^{-rbx} \quad (28)$$

平均官能度则为:

$$\bar{f} = \sum_{l=0}^r (r-l) \frac{\sum_{n=r+l}^{\infty} N_n^{(r-l)}}{\sum_{n=r+l}^{\infty} N_n} = r e^{-bx} \quad (29)$$

下面将看到, 官能度分布或平均官能度, 对于反应过程来说, 确实是重要的参数之一。从图 2—5 还可看出, 官能度不同的聚合物, 无论在分子量分布曲线或平均聚合度方面都有较大的差别。

### 参变数 $x$ 的确定和单体的最大消耗量

为了使上述一系列公式能够在实际工作中应用, 还须找出参变数  $x$  和反应初始条件及其它物理量之间的关系。为此, 令  $y = (M_0 - M)/M_0$  为单体转化率, 于是由(24)可得

$$x = \frac{1}{b} \ln \frac{r(1+b)I}{r(1+2b)I - byM_0} \quad (30)$$

据报道<sup>[12]</sup>, 当反应温度较高时, 在极性单体的阴离子型聚合反应中, 单体转化率往往不能达到 100%。从(30)可以看出: 若  $byM_0 \rightarrow r(1+2b)I$ , 则  $x \rightarrow \infty$ , 于是  $f_{(0)} = 1$ , 而  $\bar{f} = 0$ , 即此体系中的活性链已全部丧失反应活性, 聚合反应不能继续进行。换句话说, 若加入反应系统的单体克分子数超过引发剂的  $r \left( 2 + \frac{1}{b} \right)$  倍, 则单体不能耗尽。显然

$$\lim_{x \rightarrow \infty} M = r \left( 2 + \frac{1}{b} \right) I$$

就是单体的最大消耗量。在较低的反应温度下, 单体链终止反应的速率常数很小, 亦即  $b$  很小, 故  $\lim_{x \rightarrow \infty} M$  很大, 在实验中一般观察不到单体过剩的现象。以上结论与前人的实验结果<sup>[12]</sup>相符。

## 示 例

如前所述, 官能度为 2 的引发剂已经在极性单体阴离子聚合反应动力学的研究中得到应用<sup>[2,3,10]</sup>。在这种反应体系中, 存在三种官能度不同的聚合物, 其分子量分布函数分别为:

$$N_n^{[2]} = \frac{I(2x)^{n-2} e^{-2(1+b)x}}{(n-2)!} \quad (31)$$

$$N_n^{[1]} = \frac{I2b}{(1+b)^{n-2}} \left\{ \sum_{i=0}^{n-3} \frac{[(1+b)x]^i e^{-(1+b)x}}{i!} - \sum_{i=0}^{n-3} \frac{[2(1+b)x]^i e^{-2(1+b)x}}{i!} \right\} \quad (32)$$

$$N_n^{[0]} = \frac{Ib^2}{(1+b)^{n-2}} \left\{ (n-3) - 2 \sum_{i=0}^{n-4} (n-3-i) \frac{[(1+b)x]^i e^{-(1+b)x}}{i!} + \sum_{i=0}^{n-4} (n-3-i) \frac{[2(1+b)x]^i e^{-2(1+b)x}}{i!} \right\} \quad (33)$$

将  $r = 2$  代入前面有关公式, 就可方便地得到官能度分布、平均官能度和平均分子量等分

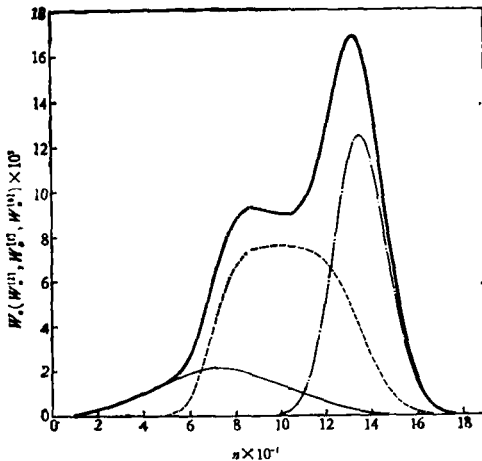


图 2 极性单体阴离子聚合反应产物的分子量分布曲线

$r = 2, \gamma = 1, M_0/I = 100, b = 0.010$ ;  
 - · - ·: 双阴离子活性聚合物的分子量分布曲线, ..... 单阴离子活性聚合物的分子量分布曲线, —— 无活性聚合物的分子量分布曲线, —— 全部聚合物的分子量分布曲线

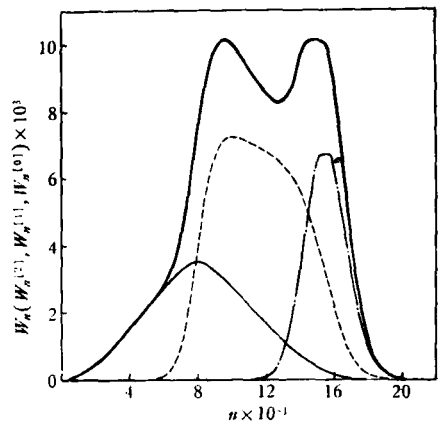


图 3 极性单体阴离子聚合反应产物的分子量分布曲线

$b = 0.013$ , 其它参数的数值及各线标的意义同于图 2。

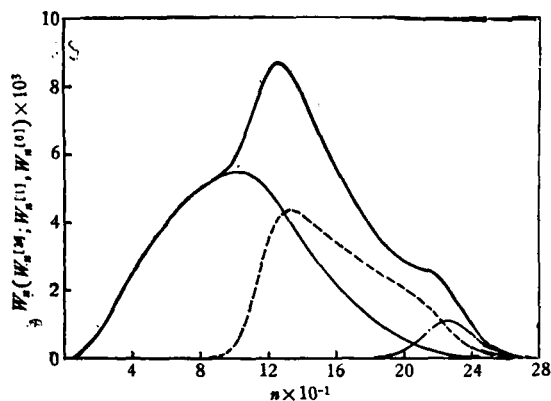


图4 极性单体阴离子聚合反应产物的分子量分布曲线

$b = 0.018$ , 其它参数的数值及各线标的意义同图2.

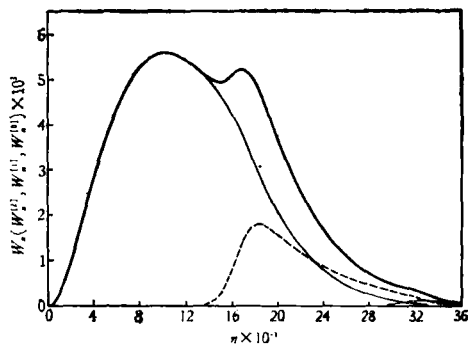


图5 极性单体阴离子聚合反应产物的分子量分布曲线

$b = 0.020$ , 其它参数的数值及各线标的意义同于图2.

子参数的具体表达式,此处从略。单体的最大消耗量为引发剂克分子数的  $2\left(2 + \frac{1}{b}\right)$  倍。参变数  $x$  由下式决定:

$$x = \frac{1}{b} \ln \frac{2(1+b)}{2(1+2b) - byM_0/I} \quad (34)$$

若将  $y = 1$ ,  $M_0/I = 100$ ,  $b$  分别等于 0.010, 0.013, 0.018 及 0.020 代入上式, 再将所得之  $x$  值代入 (31) — (33), 经过数值计算, 就可得到图 2—5, 图中  $W_n = nN_n / \sum_n nN_n$ ,

$W_n^{[2]} = nN_n^{[2]} / \sum_n nN_n$ ,  $W_n^{[1]}$  及  $W_n^{[0]}$  依此类推。

图 2—5 表明, 当  $r = 2$  时, 极性单体阴离子聚合反应产物的分子量分布曲线具有双峰或单峰。Schulz 等人<sup>[11]</sup>曾用 GPC 法测定过双官能团引发剂引发的极性单体阴离子聚合反应产物 (PMMA) 的分子量分布, 发现: 随单体转化率增大, 实验分布曲线逐步由双峰变为单峰。若按本文的公式进行数值计算, 在一定的条件下, 亦可得到同样的结果<sup>[13]</sup>。由此可见, 本文的理论是正确的。

### 参 考 文 献

- [1] Gowan, J. E. and Wheeler, J. S., "Name Index of Organic Reactions," William Clowes and Sons, Limited, London and Beccles, p. 170(1960).
- [2] Mita, L., et al., *J. Polym.*, 4, 271(1973).
- [3] Löhr, G. and Schulz, G. V., *Makromol. Chem.*, 172, 137(1973), *ibid.*, *J. Eur. Polym. J.*, 10, 121(1974).
- [4] Schulz, G. V., et al., *Makromol. Chem.*, 175, 497(1974); *ibid.*, 179, 2221(1978).
- [5] Warzelhan, V., Höcker, H., Schulz, G. V., et al., *Macromol.*, 11, 1093(1978).
- [6] Jordan, D. O., and Mathieson, A. R., *J. Chem. Soc.*, 1952, 2358.
- [7] Peebles, L. H., Jr., "MWD in Polymer", Interscience, New York, p. 99(1971).
- [8] Löhr, G., *Makromol. Chem.*, 172, 151(1973).
- [9] 颜德岳, 沈家骥, 关世林, 未发表。
- [10] Warzelhan, V. and Schulz, G. V. et al., *Makromol. Chem.*, 177, 2185(1976).

- [11] Fijumoto, T. et al., *Macromolecules*, 11, 673(1978).  
[12] Chaplin, B. P., et al., *J. Macromol. Sci., Chem.*, A14, 23(1980).  
[13] 颜德岳, 唐伟枫, 未发表.

## MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMERS GENERATED FROM ANIONIC POLYMERIZATION OF POLAR MONOMERS

Yan Deyue

(*Department of Chemistry, Tongji University*)

### ABSTRACT

For the anionic polymerization of polar monomer initiated by arbitrarily functional initiator, with instantaneous initiation and monomer termination, the expressions of molecular weight distribution, average degree of polymerization, functionality distribution and average functionality of the polymer formed have been derived by means of non-steady state method. The maximum amount of the monomer which will be consumed during the polymerization under consideration was discussed. A theoretical method has been established, with which the molecular weight distribution and the values of other molecular parameters can be calculated from the monomer conversion and initial conditions of the polymerization. It was shown that with a few exceptions, the theoretical curves of molecular weight distribution resulted from numeric computation possess double peaks. Such a process is particularly true for the anionic polymerization of methyl methacrylate in polar solvents and at lower temperature.