

研究简报

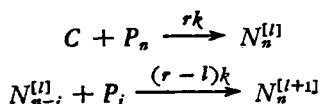
星形偶联反应的动力学分析*

颜 德 岳

(同济大学化学系)

链端带有一个官能团的聚合物与多官能团偶联剂之间的反应, 是合成星形聚合物的主要途径之一^[1]. 一些研究者^[2,3]已对上述反应作了统计分析. 本文则严格求解了星形偶联反应的动力学微分方程组, 得到了星形聚合物的各种分子参数与被偶联聚合物的分子参数之间的关系.

设: C_0 是偶联剂的初始浓度, C 为其残余浓度, r 是它的官能度; N_0 是被偶联聚合物的初始浓度, $P_n^0 = N_0 \alpha_n$ 是被偶联 n -聚体的初始浓度, 其中 α_n 为相应的数量分数, P_n 则为被偶联 n -聚体的残余浓度; $N_n^{(l)}$ 代表在反应中生成的聚合度为 n 的 l 臂星形聚合物的浓度. 于是星形偶联反应的反应方程可以表达如下:



适合上列反应方程的动力学微分方程为:

$$dC/dt = -rkC \sum_n P_n \quad (1)$$

$$dP_n/dt = -rkCP_n - \sum_{l=1}^r (r-l)kP_n \sum_{n=l}^{\infty} N_n^{(l)} \quad (2)$$

$$dN_n^{(1)}/dt = rkCP_n - (r-1)kN_n^{(1)} \sum_n P_n \quad (3)$$

$$dN_n^{(l)}/dt = (r-l+1)k \sum_{i=1}^{n-l+1} P_i N_{n-i}^{(l-1)} - (r-l)kN_n^{(l)} \sum_n P_n \quad (4)$$

$l = 2, 3, \dots, r$

相应的初始条件为: $C|_{t=0} = C_0$, $P_n|_{t=0} = P_n^0$, $\sum_n P_n|_{t=0} = N_0$, $N_n^{(l)}|_{t=0} = 0$, 经过适当的变数变换, 便可求解得到:

$$C = C_0(1-q)^r \quad (5)$$

$$P_n = C_0 r \left(\frac{1}{f} - q \right) \alpha_n \quad (6)$$

$$N_n^{(l)} = C_0 \binom{r}{l} q^l (1-q)^{r-l} \sum_{k=1}^l \prod_{k=1}^l \alpha_{n_k}, \quad l = 1, 2, \dots, r \quad (7)$$

这里 $q = (N_0 - \sum_n P_n) / rC_0$ 为偶联程度, $f = rC_0/N_0$ 是偶联剂和被偶联聚合物的当量

* 1981年5月7日收到.

比, n_k 是 l 臂星形聚合物分子中第 k 条支链的聚合度, α_{n_k} 是聚合度为 n_k 的被偶联聚合物在全部被偶联聚合物中所占的数量分数. (7) 是 l 臂星形聚合物分子量分布的一般表示式. 其中的因子

$$\sum_{k=1}^l \prod_{n_k=n}^l \alpha_{n_k} = Q(n) \quad (8)$$

在已知 α_{n_k} 的表达式时, 不难计算(详见附录). 进一步推导, 还可得到 l 臂星形聚合物的各级统计矩数:

$$\sum_{n=l}^{\infty} N_n^{[l]} = C_0 \binom{r}{l} q^l (1-q)^{r-l} \quad (9)$$

$$\sum_{n=l}^{\infty} n N_n^{[l]} = C_0 l \binom{r}{l} q^l (1-q)^{r-l} \sum_n n \alpha_n \quad (10)$$

$$\sum_{n=l}^{\infty} n^2 N_n^{[l]} = C_0 l \binom{r}{l} q^l (1-q)^{r-l} \left\{ \sum_n n^2 \alpha_n + (l-1) \left(\sum_n n \alpha_n \right)^2 \right\} \quad (11)$$

由 (6) 和 (7) 可以进一步得到整个反应体系的分子量分布函数; 由 (9)–(11) 则求得 l 臂星形聚合物的平均聚合度, 以及整个反应体系的平均聚合度、支化度分布和平均支化度等公式, 此处从略. 偶联程度 q 是随反应时间变化的参数, 其数值与时间 t 的关系如下:

$$q = \begin{cases} \frac{1 - e^{N_0 k (1-f)t}}{f - e^{N_0 k (1-f)t}}, & \text{当 } f \neq 1 \\ \frac{N_0 k t}{1 + N_0 k t}, & \text{当 } f = 1 \end{cases} \quad (12)$$

本工作不曾考虑空间位阻效应对星形偶联反应的影响. 据报道^[4], 当预聚物为活性聚丁二烯时, 位阻效应可以忽略; 若被偶联的是活性聚苯乙烯或聚异戊二烯时, 则位阻效应比较显著, 不过仍可通过“戴帽”技术消去这种影响. 所谓“戴帽”, 就是在聚苯乙烯或聚异戊二烯的活性链端共聚上少数几个丁二烯链节. 此时, 偶联反应可以定量完成, 即 q 可以达到 1. 在实验工作中, 一般将星形偶联反应系统保持很长时间^[4], 以使该反应定量完成. 当 $q = 1$ 时, 在反应产物中, 除了剩余的预聚物之外, 只有一种支化度为 r 的星形聚合物分子. 两者大小悬殊, 容易分离. 若 $q = 1$ 并且过剩的预聚物已除去, 则所得 r 臂星形聚合物的分子量分布函数如下:

$$N_n^{[r]} = C_0 \sum_{k=1}^r \prod_{n_k=n}^r \alpha_{n_k} \quad (13)$$

再把各种不同的起始分布代入上式, 便可得到表 1 (可参见附录).

当 $q = 1$ 时, 所得 r 臂星形聚合物的数均和重均聚合度分别为:

$$\bar{P}_n = r \bar{P}_n^0 \quad (14)$$

$$\bar{P}_w = \bar{P}_w^0 + (r-1) \bar{P}_n^0 \quad (15)$$

这里 $\bar{P}_n^0$ 、 $\bar{P}_w^0$ 分别为预聚物的数均和重均聚合度. 由此又可得到多分散系数的表达式:

表 1 当 $q = 1$, 残余预聚物分离后, 星形聚合物的分子量分布和初始分布的关系*

予聚物的分布, α_n	产物的分布
$\delta_{n,i}$	$N_{ij}^{(r)} = C_0$
(I) $\frac{x_n e^{-x}}{n!}$	(I) $N_{ij}^{(r)} = C_0 \sum_{k=0}^r (-1)^{r-k} \binom{r}{k} \frac{(kx)^n e^{-kx}}{n!}$
(II) $\frac{x^{n-1} e^{-x}}{(n-1)!}$	(II) $N_{ij}^{(r)} = C_0 \frac{(rx)^{n-r} e^{-rx}}{(n-r)!}$
$P^{n-1}(1-P)$	$N_{ij}^{(r)} = C_0 \binom{n-1}{r-1} P^{n-r}(1-P)^r$
$\frac{ae^{-x}}{(1-a)^n(1-e^{-ax})} \sum_{i=0}^n \frac{[(1-a)x]^i}{i!}$	$N_{ij}^{(r)} = \frac{C_0 a r e^{-rax}}{(1-a)^n(1-e^{-ax})^r} \sum_{k=0}^r (-1)^k \binom{r}{k} \cdot \sum_{i=0}^{n-r} \binom{n-i-1}{r-1} \frac{[k(1-a)x]^i e^{-k(1-a)x}}{i!}$

* $\delta_{n,i} = \begin{cases} 1, & \text{当 } n=i; \\ 0, & \text{当 } n \neq i; \end{cases}$ 在 $N_{ij}^{(r)}$ 中, $rj = r \times j$

$$\bar{P}_w / \bar{P}_n = 1 + \frac{1}{r} (\bar{P}_w^0 / \bar{P}_n^0 - 1) \quad (16)$$

从表 1 可看出: 当被偶联聚合物具有 Poisson (II) 分布时, $N_{ij}^{(r)}$ 仍然服从 Poisson 分布; 而被偶联聚合物为 Flory 分布时, 则 $N_{ij}^{(r)}$ 具有二项式分布。当 n 较大时, Poisson 分布可以转换为正态分布; 二项式分布在相同条件下, 则可连成一条对称的连续曲线, 这条曲线的极限便是正态分布^[9]。这就是说: 尽管 Poisson 分布比较陡窄, Flory 分布比较平宽, 但作为偶联反应的结果, 只要 r 较大, 所得星形聚合物的分子量分布就没有多大差别。从 (16) 还可进一步得到下列结论:

- (i) 星形聚合物的臂越多, 分子量分布越均一;
- (ii) 不管预聚物的多分散系数如何, 只要满足不等式

$$r > 10(\bar{P}_w^0 / \bar{P}_n^0 - 1) \quad (17)$$

则

$$\bar{P}_w / \bar{P}_n < 1.1 \quad (18)$$

所得星形聚合物就具有很陡窄的正态分布。将 Fetters 等人^[6]最近报导的实验数据按本文的公式进行处理, 结果列于表 2。

表 2 18 臂星形支化聚异戊二烯的平均分子量*

样 品	实 验 数 据				理 论 值	
	预 聚 物		星 形 聚 合 物		星 形 聚 合 物	
	$\bar{M}_n, 10^{-3}$ (g · mol ⁻¹)	$\bar{M}_w, 10^{-3}$ (g · mol ⁻¹)	$\bar{M}_n, 10^{-3}$ (g · mol ⁻¹)	$\bar{M}_w, 10^{-3}$ (g · mol ⁻¹)	$\bar{M}_n, 10^{-3}$ (g · mol ⁻¹)	$\bar{M}_w, 10^{-3}$ (g · mol ⁻¹)
18-IAA	18.8	19.7	3.40	3.44	3.38 ₄	3.39 ₉
18-IIAA	12.0	13.1	2.16	2.18	2.16	2.17 ₉
18-VIAA	10.7	11.2	1.93	1.97	1.92 ₄	1.93 ₁
18-VIIA	3.4	3.6	0.61 ₀	0.61 ₇	0.61 ₂	0.61 ₄
18-VIIIAA	5.1	5.4	0.92 ₀	0.93 ₀	0.91 ₈	0.92 ₁

* 原文献中的样品 18-III AAA 因缺少数均分子量数据, 故从略。

从表 2 可以看出, 理论计算的结果和实验数据一致。但由于预聚物的初始分布比较均一, 故星形聚合物的分子量分布也很均一, 这是意料中的。为更好地检验本文的理论, 还需用宽分布的预聚物进行星形偶联反应, 由此得到的结论才能真正说明问题。该项实验工作我们正在筹备进行。

附 录

设 $G(Z)$ 代表 l 个 $(\alpha_1 Z + \alpha_2 Z^2 + \alpha_3 Z^3 + \cdots)$ 的连乘。从每个括号中取出一项, 即从第 1 个括号中取出 $\alpha_{n_1} Z^{n_1}$, 从第 2 个括号中取出 $\alpha_{n_2} Z^{n_2}$, $\cdots$, 然后将上述取出的项连乘, 便得到

$$\prod_{k=1}^l \alpha_{n_k} Z^{\sum_{k=1}^l n_k},$$

这是在 $(\alpha_1 Z + \alpha_2 Z^2 + \cdots)^l$ 的展开式中归并同类项以前的标准项。若把 Z 的指数等于 n 的项归并在一起, 就可得到

$$\sum_{\sum_{k=1}^l n_k = n} \prod_{k=1}^l \alpha_{n_k} Z^n,$$

由此可见 $\sum_{\sum_{k=1}^l n_k = n} \prod_{k=1}^l \alpha_{n_k}$ 是母函数

$$G(Z) = (\alpha_1 Z + \alpha_2 Z^2 + \cdots + \alpha_{n_k} Z^{n_k} + \cdots)^l \quad (\text{A1})$$

的展开式中 Z^n 项的系数。也就是说, 如果

$$G(Z) = \sum_n \Omega(n) Z^n \quad (\text{A2})$$

便可得到前述的 (8) 式。今举例如下:

I. 预聚物具有 Poisson (I) 分布

$$\alpha_{n_k} = x^{n_k} e^{-x} / n_k! \quad (\text{A3})$$

$$\begin{aligned} G(Z) &= e^{-lx} (e^{xz} - 1)^l \\ &= \sum_n \sum_{k=0}^l (-1)^{l-k} \binom{l}{k} \frac{(kx)^n e^{-lx}}{n!} Z^n \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

$$\text{故} \quad \Omega(n) = \sum_{k=0}^l (-1)^{l-k} \binom{l}{k} \frac{(kx)^n e^{-lx}}{n!} \quad (\text{A5})$$

II. 预聚物具有 Poisson (II) 分布

$$\alpha_{n_k} = \frac{x^{n_k-1} e^{-x}}{(n_k-1)!} \quad (\text{A6})$$

$$G(Z) = e^{-lx} Z^l e^{lxz} = \sum_n \frac{(lx)^{n-l} e^{-lx}}{(n-l)!} Z^n \quad (\text{A7})$$

$$\text{故} \quad \Omega(n) = \frac{x^{n-l} e^{-lx}}{(n-l)!} \quad (\text{A8})$$

III. 预聚物具有 Flory 分布

$$\alpha_{n_k} = P^{n_k-1} (1-P) \quad (\text{A9})$$

$$\begin{aligned} G(Z) &= (1-P)^l Z^l (1-PZ)^{-l} \\ &= \sum_n \binom{n-1}{l-1} P^{n-l} (1-P)^l Z^n \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

故
$$\Omega(n) = \binom{n-1}{l-1} p^{n-l} (1-p)^l \quad (\text{A11})$$

IV. 预聚物具有 Gold 分布

$$\alpha_{n,k} = \frac{a^k e^{-kx}}{(1-a)^n (1-e^{-ax})^k} \left\{ 1 - \sum_{i=0}^{n-k-1} \frac{[(1-a)x]^i e^{-(1-a)x}}{i!} \right\} \quad (\text{A12})$$

$$\begin{aligned} G(Z) &= \frac{a^l e^{-lax}}{(1-e^{-ax})^l} \left(\frac{Z}{1-a-x} \right)^l \{ 1 - e^{x(1-a)} \}^l \\ &= \frac{a^l e^{-lax}}{(1-e^{-ax})^l} \sum_{k=0}^l (-1)^k \binom{l}{k} e^{-k(1-a)x} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \binom{m-1}{l-1} \left(\frac{x}{1-a} \right)^m \right\} \cdot \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(kx)^i}{i!} \right\} \\ &= \sum_n \frac{a^l e^{-lax}}{n(1-a)^n (1-e^{-ax})^l} \sum_{k=0}^l (-1)^k \binom{l}{k} \sum_{i=0}^{n-l} \\ &\quad \cdot \binom{n-i-1}{l-1} \frac{[k(1-a)x]^i e^{-k(1-a)x}}{i!} \cdot Z^n \end{aligned} \quad (\text{A13})$$

故
$$\Omega(n) = \frac{a^l e^{-lax}}{(1-a)^n (1-e^{-ax})^l} \sum_{k=0}^l (-1)^k \binom{l}{k} \sum_{i=0}^{n-l} \binom{n-i-1}{l-1} \cdot \frac{[k(1-a)x]^i e^{-k(1-a)x}}{i!} \quad (\text{A14})$$

参 考 文 献

- [1] Bywater, S., "Progress in Polymer Science", 4, Jenkins, A. D. Ed., Pergamon Press, New York, 1975, 55 pp.
- [2] Burchard, W., *Macromolecules*, 1974, 7, 835; 841.
- [3] 陈欣芳、唐放庆、顾德岳, *中国科学*, 1981, 24, 687.
- [4] Fetters, L. J. et al., *Macromolecules*, 1978 11, 668.
- [5] 林少宫, "基础概率与数理统计", 第二版, 人民教育出版社, 北京, 1978, 108 页.
- [6] Fetters, L. J., et al., *Macromolecules*, 1980, 13, 191.

KINETIC ANALYSIS OF STAR COUPLING REACTION

Yan Deyue

(Department of Chemistry Tongji University)

ABSTRACT

A kinetic analysis of star coupling reaction of living polymers has been carried out. The molecular weight distribution function and some molecular parameters of the prepolymers are concerned in those of prepolymers. The conclusions obtained include that the more arms the star polymer has, the more homogenous is it; when the degree of branching is large enough, the star polymer follows the normal distribution inspite of the dispersity of prepolymer.