

双官能团活性聚合物的分子量分布*

颜 德 岳

(上海化工学院四川分院)

摘 要

本文处理了双官能团引发剂的两个活性基具有不同链引发反应速度常数时,所生成的活性聚合物的分子量分布问题。求得了分子量分布函数和平均聚合度的解析表达式,并讨论了四种特殊情况。

烷基二锂引发的活性聚合反应已经在合成遥爪聚合物等方面广为应用。据报道:伯丁基锂、仲丁基锂和叔丁基锂分别具有不同的链引发反应速度常数^[1]。如所周知,活性聚合物的分子量分布与链引发反应速度常数有关,因此若分别以丁基二锂的三种异构体为引发剂时,尽管其它反应条件相同,制得的聚合物仍然具有不同的分子量分布。不久前, Höcker^[2]处理了双官能团活性聚合物的分子量分布问题,但只考虑了引发剂分子上的两个活性基具有同一链引发反应速度常数时的情况。显然,当两个官能团具有不同的链引发反应速度常数时,就不能反映所得聚合物的分子量分布。本文用非稳态法求得了 $k'_1 \neq k'_2$ 时由双官能团引发剂生成的活性聚合物的分子量分布函数及平均聚合度的解析式。当 $k'_1 = 0$ 时,本文的结果简化为 Gold^[3] 的公式;当 $k'_1 = k'_2$ 时,则简化为 Höcker^[2] 的公式。在实际工作中,本文的公式也具有普遍的意义,例如以 1,2-丙二醇为引发剂使环氧类单体聚合时,也应属于本文所处理的情况。

一、反应动力学方程

设: 在反应过程中双官能团引发剂的浓度为 I , 单体的浓度为 M , 引发剂分子以两种不同的方式和单体加成,它的一个活性基与单体反应,得到 MI (记为 N'_1), 其反应速度常数为 k'_1 ; 引发剂分子的另一个活性基与单体反应,则得到 IM (记为 N'_2), 其反应速度常数为 k'_2 , 并且 $k'_1 \neq k'_2$ 。生成的 MI 又能以两种不同的方式和单体进一步加成,其一是形成 $MMI(N'_3)$, 反应速度常数为 k_3 ; 其二是形成 $MIM(N^*_3)$, 反应速度常数为 k'_3 。同样, IM 也能以两种不同的方式和单体进一步加成,形成 $IMM(N'_3)$ 和 $MIM(N^*_3)$, 相应的反应速度常数为 k_3 和 k'_3 。整个聚合反应的过程可以用图式表示如图 1。再令 N_n 为反应体系中所有聚合度为 n 的聚合物的浓度,于是:

$$N_1 = N'_1 + N'_2 \quad N^*_1 = 0 \quad N_n = N'_n + N''_n + N^*_n \quad (n \geq 2) \quad (1)$$

因为在活性聚合反应中不存在链终止过程,所以这个反应体系必然满足下列限制或守恒条件:

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理学术交流会上宣读,本刊于 1978 年 11 月 1 日收到。

$$I_0 - I = \sum_n N_n \quad (2)$$

$$M_0 - M = \sum_n n N_n \quad (3)$$

式中 I_0 和 M_0 分别为引发剂和单体的初始浓度。

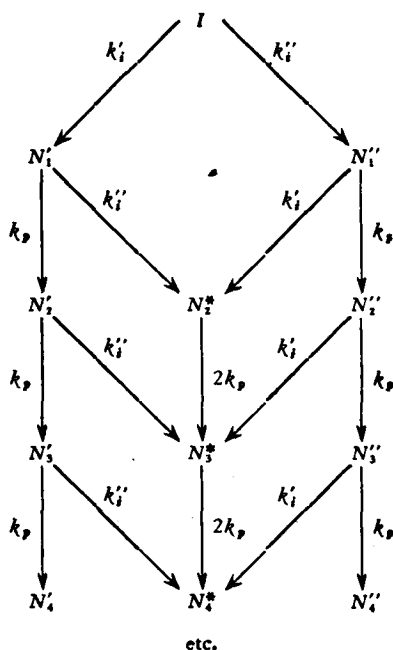


图1 双官能团活性聚合反应的链引发和链增长反应图式(M 省略)

按照图1的反应图式,我们可以列出下列链引发反应和链增长反应的动力学方程:

$$dI/dt = -k'_i IM - k''_i IM \quad (4)$$

$$dN'_1/dt = k'_i IM - k''_i N'_1 M - k_p N'_1 M \quad (5)$$

$$dN'_n/dt = k_p N'_{n-1} M - k''_i N'_n M - k_p N'_n M \quad n \geq 2 \quad (6)$$

$$dN''_1/dt = k''_i IM - k'_i N''_1 M - k_p N''_1 M \quad (7)$$

$$dN''_n/dt = k_p N''_{n-1} M - k'_i N''_n M - k_p N''_n M \quad n \geq 2 \quad (8)$$

$$dN^*_2/dt = k'_i N''_1 M + k''_i N'_1 M - 2k_p N^*_2 M \quad (9)$$

$$dN^*_n/dt = 2k_p N^*_{n-1} M + k'_i N''_{n-1} M + k''_i N'_{n-1} M - 2k_p N^*_n M \quad n \geq 3 \quad (10)$$

$$dM/dt = -(k'_i + k''_i)IM - k'_i M \sum_{n=1}^{\infty} N'_n - k''_i M \sum_{n=1}^{\infty} N''_n - k_p M \left(\sum_{n=1}^{\infty} N'_n + \sum_{n=1}^{\infty} N''_n + 2 \sum_{n=2}^{\infty} N^*_n \right) \quad (11)$$

我们知道,反应开始时,体系中尚未形成任何高聚物,而引发剂和单体的浓度则为投料的有效浓度。据此,可以写出上列微分方程的初始条件为:

$$I|_{t=0} = I_0, \quad M|_{t=0} = M_0, \quad N'_n|_{t=0} = 0, \quad N''_n|_{t=0} = 0, \quad N^*_n|_{t=0} = 0.$$

将微分方程组(4)–(11)式作变数变换,令:

$$\alpha = \int_0^t k_p M dt \quad (12)$$

即

$$d\alpha/dt = k_p M \quad (12')$$

由(12)式,显然有

$$\alpha|_{t=0} = 0$$

将(4)–(11)诸式除以(12')式,并令:

$$\begin{cases} a = k_i/k_p \\ b = k_i''/k_p \end{cases} \quad (13)$$

就得到:

$$dI/d\alpha = -(a+b)I \quad (14)$$

$$dN'_1/d\alpha + (1+b)N'_1 = aI \quad (15)$$

$$dN'_n/d\alpha + (1+b)N'_n = N'_{n-1} \quad (16)$$

$$dN''_1/d\alpha + (1+a)N''_1 = bI \quad (17)$$

$$dN''_n/d\alpha + (1+a)N''_n = N''_{n-1} \quad (18)$$

$$dN^*_2/d\alpha + 2N^*_2 = aN''_1 + bN'_1 \quad (19)$$

$$dN^*_n/d\alpha + 2N^*_n = 2N^*_{n-1} + aN''_{n-1} + bN'_{n-1} \quad (20)$$

$$dM/d\alpha = -(a+b)I - (1+a) \sum_{n=1}^{\infty} N''_n - (1+b) \sum_{n=1}^{\infty} N'_n - 2 \sum_{n=2}^{\infty} N^*_n \quad (21)$$

此时,初始条件可以写为:

$$I|_{\alpha=0} = I_0, \quad M|_{\alpha=0} = M_0, \quad N_n|_{\alpha=0} = 0, \quad N''_n|_{\alpha=0} = 0, \quad N^*_n|_{\alpha=0} = 0.$$

(14)–(21)诸式皆是线性常系数微分方程,不难求解。

二、分子量分布函数

解微分方程(14),得:

$$I = I_0 e^{-(a+b)\alpha} \quad (22)$$

I 是反应体系里残余引发剂的浓度。

再解微分方程组(15)和(16)式,得:

$$N'_n = \frac{I_0 a e^{-(a+b)\alpha}}{(1-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \quad (23)$$

同理有:

$$N''_n = \frac{I_0 b e^{-(a+b)\alpha}}{(1-b)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1-b)\alpha]^i e^{-(1-b)\alpha}}{i!} \quad (24)$$

上列两式还可以分别表达成如下的形式:

$$N'_n = \frac{I_0 a e^{-(a+b)\alpha}}{(1-a)^n} \Gamma(1-a)\alpha^{(n)} \quad (23')$$

$$N''_n = \frac{I_0 b e^{-(a+b)\alpha}}{(1-b)^n} \Gamma(1-b)\alpha^{(n)} \quad (24')$$

式中

$$\Gamma_{(1-a)\alpha}^{(n)} = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^a [(1-a)\alpha]^{n-1} e^{-(1-a)\alpha} d[(1-a)\alpha]$$

$$\Gamma_{(1-b)\alpha}^{(n)} = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^a [(1-b)\alpha]^{n-1} e^{-(1-b)\alpha} d[(1-b)\alpha]$$

皆为不完全 Gamma 函数,其数值计算可以查表^[4]。

再解微分方程组(19)和(20)式,就得到下式:

$$\begin{aligned} N_n^* = I_0 ab \Big\{ & \frac{e^{-2a}}{(2-a-b)(1-a)^{n-1}} \sum_{i=0}^{n-2} \left(\frac{2(1-a)}{2-a-b} \right)^i \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{[(2-a-b)\alpha]^j}{j!} \\ & + \frac{e^{-2a}}{(1-a)(1-b)^{n-1}} \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=0}^{n-i-2} \left(\frac{1-b}{1-a} \right)^j \frac{[2(1-b)\alpha]^j}{j!} \\ & - \frac{e^{-(1+b)a}}{(1-a)(1-b)^{n-1}} \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=0}^{n-i-2} \left(\frac{1-b}{1-a} \right)^j \frac{[(1-b)\alpha]^j}{j!} \\ & + \frac{e^{-2a}}{(2-a-b)(1-b)^{n-1}} \sum_{i=0}^{n-2} \left(\frac{2(1-b)}{2-a-b} \right)^i \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{[(2-a-b)\alpha]^j}{j!} \\ & + \frac{e^{-2a}}{(1-b)(1-a)^{n-1}} \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=0}^{n-i-2} \left(\frac{1-a}{1-b} \right)^j \frac{[2(1-a)\alpha]^j}{j!} \\ & - \frac{e^{-(1+a)a}}{(1-b)(1-a)^{n-1}} \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=0}^{n-i-2} \left(\frac{1-a}{1-b} \right)^j \frac{[(1-a)\alpha]^j}{j!} \Big\} \quad (25) \end{aligned}$$

上式经过简化后可得:

$$\begin{aligned} N_n^* = \frac{I_0 ab}{b-a} \Big\{ & \frac{e^{-2a\alpha}}{(1-a)^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[2(1-a)\alpha]^i e^{-2(1-a)\alpha}}{i!} \\ & - \frac{e^{-2b\alpha}}{(1-b)^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[2(1-b)\alpha]^i e^{-2(1-b)\alpha}}{i!} \\ & + \frac{e^{-2b\alpha} + e^{-(a+b)\alpha}}{(1-b)^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[(1-b)\alpha]^i e^{-(1-b)\alpha}}{i!} \\ & - \frac{e^{-2a\alpha} + e^{-(a+b)\alpha}}{(1-a)^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \Big\} \quad (25') \end{aligned}$$

虽然(25)式比(25')式复杂,但它需保留,因为在某种特殊情况下,还要用到这个公式。

若以不完全 Gamma 函数代替求和,则(25')式可以写成如下的形式:

$$\begin{aligned} N_n^* = \frac{I_0 ab}{(b-a)} \Big\{ & \frac{e^{-2a\alpha}}{(1-a)^{n-1}} \Gamma_{2(1-a)\alpha}^{(n-1)} - \frac{e^{-2b\alpha}}{(1-b)^{n-1}} \Gamma_{2(1-b)\alpha}^{(n-1)} \\ & + \frac{e^{-2b\alpha} + e^{-(a+b)\alpha}}{(1-b)^{n-1}} \Gamma_{(1-b)\alpha}^{(n-1)} - \frac{e^{-2a\alpha} + e^{-(a+b)\alpha}}{(1-a)^{n-1}} \Gamma_{(1-a)\alpha}^{(n-1)} \Big\} \quad (25'') \end{aligned}$$

式中:

$$\Gamma_{2(1-b)\alpha}^{(n-1)} = \frac{1}{(n-2)!} \int_0^a [2(1-b)\alpha]^{n-2} e^{-2(1-b)\alpha} d[2(1-b)\alpha]$$

$$\Gamma_{2(1-a)a}^{(n-1)} = \frac{1}{(n-2)!} \int_0^a [2(1-a)\alpha]^{n-2} e^{-2(1-a)\alpha} d[2(1-a)\alpha]$$

$$\Gamma_{(1-a)a}^{(n-1)} = \frac{1}{(n-2)!} \int_0^a [(1-a)\alpha]^{n-2} e^{-(1-a)\alpha} d[(1-a)\alpha]$$

$$\Gamma_{(1-b)a}^{(n-1)} = \frac{1}{(n-2)!} \int_0^a [(1-b)\alpha]^{n-2} e^{-(1-b)\alpha} d[(1-b)\alpha]$$

求得 N'_n 、 N''_n 及 N^*_n 之后, N_n 就可由 (1) 式得到。上列 (23)、(24) 和 (25') 诸式都是通过严格解相应的反应动力学方程得到的, 当然应该是严格可靠的。至于比较复杂, 我们认为, 正好反映了这个反应体系在数量关系上的内在的复杂性。我们可以通过查表^[4]来对 (23')、(24') 和 (25'') 三式进行数值计算。

三、平均聚合度

为了计算数均和重均聚合度, 首先必须求出 N'_n 、 N''_n 和 N^*_n 的各级统计矩数。 N'_n 的矩数可由下式求解:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^i N'_n = I_0 a e^{-(a+b)a} \int_0^a e^{-(1-a)\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^i \alpha^{n-1}}{(n-1)!} d\alpha \quad i = 0, 1, 2, \quad (26)$$

上式系由 (23') 式得到。 N'_n 的矩数也可由下式求得:

$$d \sum_{n=1}^{\infty} n^i N'_n / d\alpha + (1+b) \sum_{n=1}^{\infty} n^i N'_n = aI + \sum_{n=2}^{\infty} n^i N'_{n-1} \quad i = 0, 1, 2 \quad (27)$$

上式系由 (15)、(16) 式逐个乘以相应的 n^i 后再全部叠加而得到。解 (26) 式或 (27) 式得到相同的结果:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N'_n = I_0 e^{-ba} (1 - e^{-aa}) \quad (28)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n N'_n = I_0 e^{-ba} \left\{ \alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-aa}) \right\} \quad (29)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 N'_n = I_0 e^{-ba} \left\{ \alpha^2 + \left(3 - \frac{2}{a} \right) \alpha + \left(1 - \frac{3}{a} + \frac{2}{a^2} \right) (1 - e^{-aa}) \right\} \quad (30)$$

同理, 有:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N''_n = I_0 e^{-aa} (1 - e^{-ba}) \quad (31)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n N''_n = I_0 e^{-aa} \left\{ \alpha - \frac{1-b}{b} (1 - e^{-ba}) \right\} \quad (32)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 N''_n = I_0 e^{-aa} \left\{ \alpha^2 + \left(3 - \frac{2}{b} \right) \alpha + \left(1 - \frac{3}{b} + \frac{2}{b^2} \right) (1 - e^{-ba}) \right\} \quad (33)$$

以及:

$$\sum_{n=2}^{\infty} N^*_n = I_0 \{ 1 - e^{-aa} - e^{-ba} + e^{-(a+b)a} \} \quad (34)$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} nN_n^* = I_0\{(\alpha + c)(1 - e^{-a\alpha}) + (\alpha + c)(1 - e^{-b\alpha}) - c(1 - e^{-(a+b)\alpha})\} \quad (35)$$

式中

$$C = 2 - \frac{1}{a} - \frac{1}{b}$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} n^2 N_n^* = I_0\{2\alpha^2 + (\alpha^2 + K_1\alpha + K_2)(2 - e^{-a\alpha} - e^{-b\alpha}) - K_2(1 - e^{-(a+b)\alpha})\} \quad (36)$$

式中

$$K_1 = 5 - \frac{2}{a} - \frac{2}{b}$$

$$K_2 = 4 + \frac{2}{a^2} - \frac{5}{a} + \frac{2}{ab} - \frac{5}{b} + \frac{2}{b^2}$$

由(1)式可得:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^i N_n = \sum_{n=1}^{\infty} n^i N'_n + \sum_{n=1}^{\infty} n^i N''_n + \sum_{n=2}^{\infty} n^i N_n^* \quad (37)$$

于是:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n = I_0\{1 - e^{-(a+b)\alpha}\} \quad (38)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} nN_n = I_0\left\{2\alpha - \frac{1-a}{a}(1 - e^{-a\alpha}) - \frac{1-b}{b}(1 - e^{-b\alpha})\right\} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 N_n = I_0\{4\alpha^2 + m_1\alpha + (m_2\alpha + m_3)(1 - e^{-a\alpha}) \\ + (m_4\alpha + m_5)(1 - e^{-b\alpha}) + m_6(1 - e^{-(a+b)\alpha})\} \end{aligned} \quad (40)$$

式中

$$m_1 = 2\left(3 - \frac{1}{a} - \frac{1}{b}\right)$$

$$m_2 = 2\left(1 - \frac{1}{a}\right)$$

$$m_3 = 3 + \frac{2}{a^2} - \frac{5}{a} + \frac{2}{ab} - \frac{2}{b}$$

$$m_4 = 2\left(1 - \frac{1}{b}\right)$$

$$m_5 = 3 + \frac{2}{b^2} - \frac{5}{b} + \frac{2}{db} - \frac{2}{a}$$

$$m_6 = -2\left(1 - \frac{1}{a}\right)\left(1 - \frac{1}{b}\right)$$

解(21)式还可得到:

$$M_0 - M = I_0\left\{2\alpha - \frac{1-a}{a}(1 - e^{-a\alpha}) - \frac{1-b}{b}(1 - e^{-b\alpha})\right\} \quad (41)$$

比较(22)式和(38)式,再比较(39)式和(41)式,可以看到守恒条件(2)式和(3)式都得到满足,所以上面求得的结果显然是合理的。聚合物的数均及重均聚合度定义如下:

$$\bar{P}_n = \sum_{n=1}^{\infty} nN_n / \sum_{n=1}^{\infty} N_n \quad (42)$$

$$\bar{P}_w = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 N_n / \sum_{n=1}^{\infty} nN_n \quad (43)$$

于是:

$$\bar{P}_n = \left\{ 2\alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) - \frac{1-b}{b} (1 - e^{-b\alpha}) \right\} / \{1 - e^{-(a+b)\alpha}\} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \bar{P}_w = & \{4\alpha^2 + m_1\alpha + (m_2\alpha + m_3)(1 - e^{-a\alpha}) + (m_4\alpha + m_5)(1 - e^{-b\alpha}) \\ & + m_6(1 - e^{-(a+b)\alpha})\} / \left\{ 2\alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) - \frac{1-b}{b} (1 - e^{-b\alpha}) \right\} \quad (45) \end{aligned}$$

其多分散系数为:

$$\begin{aligned} \bar{P}_w / \bar{P}_n = & (1 - e^{-(a+b)\alpha}) \{4\alpha^2 + m_1\alpha \\ & + (m_2\alpha + m_3)(1 - e^{-a\alpha}) + (m_4\alpha + m_5)(1 - e^{-b\alpha}) \\ & + m_6(1 - e^{-(a+b)\alpha})\} / \left\{ 2\alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) - \frac{1-b}{b} (1 - e^{-b\alpha}) \right\}^2 \quad (46) \end{aligned}$$

当 $a = 0.01, b = 0.05$ 或 0.50 时,若 α 为 $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$ 之间的一系列数值,

$\bar{P}_n, \bar{P}_w, \bar{P}_w / \bar{P}_n$ 的数值计算结果列于表 1。从表 1 可以看出: 无论是 k' 或 k'' 增大,分子量分布都要变窄; 参变数 α 增大,也使分子量分布变窄。

表 1 平均聚合度、多分散系数和 α 的关系
 $a = 0.01$

b	α	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w$	$\bar{P}_w / \bar{P}_n$
0.05	1×10^2	118.8	133.8	1.126
	2×10^2	295.4	312.8	1.059
	3×10^2	486.9	503.1	1.033
	4×10^2	683.8	697.9	1.021
	5×10^2	882.6	894.7	1.014
	6×10^2	1082.2	1092.6	1.010
	7×10^2	1282.1	1292.1	1.007
	8×10^2	1482.0	1490.0	1.005
	9×10^2	1682.0	1689.1	1.004
	10×10^2	1882.0	1888.5	1.003
	11×10^2	2082.0	2088.0	1.003
	12×10^2	2282.0	2287.6	1.002
	13×10^2	2482.0	2487.2	1.002
	14×10^2	2682.0	2686.9	1.002
	15×10^2	2882.0	2886.9	1.001
	16×10^2	3082.0	3080.4	1.001
	17×10^2	3282.0	3286.2	1.001
	18×10^2	3482.0	3484.0	1.001
	19×10^2	3682.0	3685.8	1.001
	20×10^2	3882.0	3885.7	1.001

续表 1

b	α	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n$
0.50	1×10^3	136.4	147.1	1.078
	2×10^3	313.4	325.6	1.048
	3×10^3	504.9	519.8	1.029
	4×10^3	701.8	715.0	1.019
	5×10^3	900.7	912.0	1.013
	6×10^3	1100.2	1119.1	1.009
	7×10^3	1300.1	1308.7	1.007
	8×10^3	1500.1	1507.7	1.005
	9×10^3	1700.0	1705.9	1.004
	10×10^3	1900.0	1906.3	1.003
	11×10^3	2100.0	2105.8	1.003
	12×10^3	2300.0	2305.0	1.002
	13×10^3	2500.0	2505.0	1.002
	14×10^3	2700.0	2704.7	1.002
	15×10^3	2900.0	2904.4	1.002
	16×10^3	3100.0	3104.2	1.001
	17×10^3	3300.0	3304.0	1.001
	18×10^3	3500.0	3503.9	1.001
	19×10^3	3700.0	3703.7	1.001
	20×10^3	3900.0	3903.6	1.001

四、参变数 α 的确定

要利用上面求得的一系列公式来处理实验数据, 首先必须确定参变数 α 的数值。但这一问题, Gold^[3] 和 Höcker^[2] 都不曾考虑过。下面我们提出一种简便的办法。

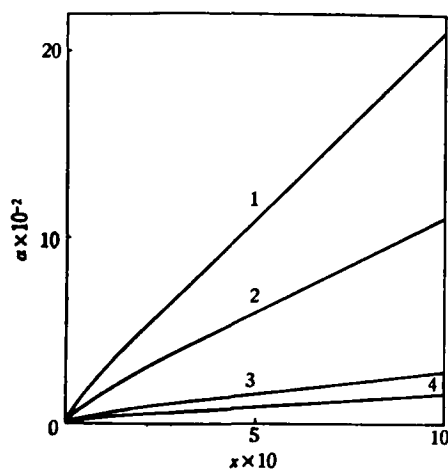


图 2 α 和 x 的关系, $a = 0.10$, $b = 0.01$

1. $I_0/M_0 = 0.0005$, 2. $I_0/M_0 = 0.0010$,
3. $I_0/M_0 = 0.0050$, 4. $I_0/M_0 = 0.0100$

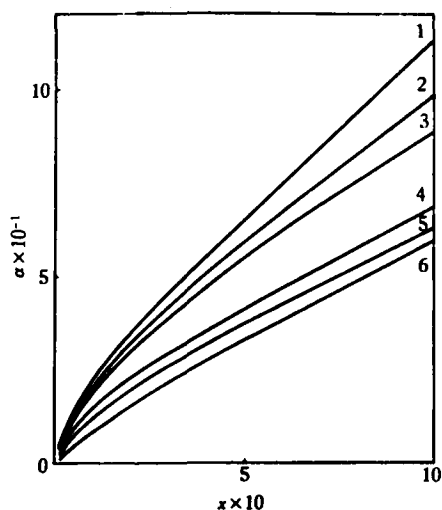


图 3 α 和 x 的关系, $b = 0.05$, $I_0/M_0 = 0.01$

1. $a = 0.001$ 2. $a = 0.005$ 3. $a = 0.010$
4. $a = 0.050$ 5. $a = 0.100$, 6. $a = 0.500$

从(41)式容易看到: 单体转化率 x 和 α 之间存在着如下的关系:

$$x = \left\{ 2\alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) - \frac{1-b}{b} (1 - e^{-b\alpha}) \right\} \frac{I_0}{M_0} \quad (47)$$

单体转化率一经测定, 就可由上式求得 α 的数值解。当 $a = 0.10$, $b = 0.01$ 时, 若 I_0/M_0 为 $0.01 \sim 0.0005$ 的一系列数值, x 和 α 的对应关系见图 II。当 $b = 0.05$, $I_0/M_0 = 0.01$, 而 $a = 0.001 \sim 0.5$ 时, x 和 α 的对应关系见图 III。

五、几种特殊情况

(i) $a \neq 0, b = 0$

这是单官能团活性聚合反应时的情况, 体系中不存在 N''_n 和 N^*_n , $N_n = N'_n$, 分子量分布函数简化为:

$$N_n = \frac{I_0 a e^{-a\alpha}}{(1-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \quad (48)$$

或

$$N_n = \frac{I_0 a e^{-a\alpha}}{(1-a)^n} \Gamma_{(1-a)\alpha}(n) \quad (48')$$

其各级统计矩数简化为:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n = I_0 (1 - e^{-a\alpha}) \quad (49)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n N_n = I_0 \left\{ \alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) \right\} \quad (50)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 N_n = I_0 \left\{ \alpha^2 + \left(3 - \frac{2}{a} \right) \alpha + \left(1 - \frac{3}{a} + \frac{2}{a^2} \right) (1 - e^{-a\alpha}) \right\} \quad (51)$$

因此数均和重均聚合度为:

$$\bar{P}_n = \frac{\alpha}{1 - e^{-a\alpha}} - \frac{1-a}{a} \quad (52)$$

$$\bar{P}_w = \left\{ \alpha^2 + \left(3 - \frac{2}{a} \right) \alpha + \left(1 - \frac{3}{a} + \frac{2}{a^2} \right) (1 - e^{-a\alpha}) \right\} / \left\{ \alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) \right\} \quad (53)$$

经过适当的变数变换, 则从上列诸式可以得到 Gold^[3] 的公式。

(ii) $a = b$

这时 $N'_n = N''_n$, 只有一端已经引发而另一端尚未引发的聚合物的分布为:

$$N'_n = \frac{I_0 2a e^{-2a\alpha}}{(1-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \quad (54)$$

或

$$N'_n = \frac{I_0 2a e^{-2a\alpha}}{(1-a)^n} \Gamma_{(1-a)\alpha}(n) \quad (54')$$

因为 $a = b$ 时, (25') 式的分母为零, 此式没有意义, 所以我们从 (25) 式着手简化, 得到:

$$N^*_n = \frac{I_0 a^2 e^{-2a\alpha}}{(1-a)_n} \left\{ (n-1) + \sum_{i=0}^{n-2} (n-i-1) \frac{[2(1-a)\alpha]^i e^{-2(1-a)\alpha}}{i!} \right\}$$

$$- 2 \sum_{i=0}^{n-2} (n-i-1) \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \quad (55)$$

由上式进一步得到:

$$N_n^* = \frac{I_0 a^2 e^{-2a\alpha}}{(1-a)^n} \left\{ \sum_{i=n-1}^{\infty} i \frac{[2(1-a)\alpha]^i e^{-2(1-a)\alpha}}{i!} - (n-1) \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[2(1-a)\alpha]^i e^{-2(1-a)\alpha}}{i!} \right. \\ \left. + 2(n-1) \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} - 2 \sum_{i=n-1}^{\infty} i \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \right\} \quad (56)$$

若令: $2a\alpha = z, \frac{1}{a} = r, \frac{1-a}{a} = R, (1-a)\alpha = u, \frac{1}{1-a} = p, \frac{1+a}{1-a} = q$, 代入(56)

式,就可得到 H $\ddot{o}$ cker 的公式。为了能够用不完全 Gamma 函数代替求和,以便计算时可以查表,我们略加改进,把上式进一步化成如下的形式:

$$N_n^* = \frac{I_0 a^2 e^{-2a\alpha}(n-1)}{(1-a)^n} \left\{ 2 \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} - \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[2(1-a)\alpha]^i e^{-2(1-a)\alpha}}{i!} \right\} \\ + \frac{I_0 2a^2 \alpha e^{-2a\alpha}}{(1-a)^{n-1}} \left\{ \sum_{i=n-2}^{\infty} \frac{[2(1-a)\alpha]^i e^{-2(1-a)\alpha}}{i!} - \sum_{i=n-2}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \right\} \quad (57)$$

于是:

$$N_n^* = \frac{I_0 a^2 e^{-2a\alpha}(n-1)}{(1-a)^n} \{ 2\Gamma_{(1-a)\alpha}(n-1) - \Gamma_{2(1-a)\alpha}(n-1) \} \\ + \frac{I_0 2a^2 \alpha e^{-2a\alpha}}{(1-a)^n} \{ \Gamma_{2(1-a)\alpha}(n-2) - \Gamma_{(1-a)\alpha}(n-2) \} \quad (57')$$

采用本文的参数,数均和重均聚合度的公式如下:

$$\bar{P}_n = 2 \left\{ \alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) \right\} / \{ 1 - e^{-2a\alpha} \} \quad (58)$$

$$\bar{P}_w = \left\{ 2\alpha^2 + \left(3 - \frac{2}{a} \right) \alpha + \left[2 \left(1 - \frac{1}{a} \right) \alpha + \left(3 + \frac{4}{a^2} - \frac{7}{a} \right) \right] (1 - e^{-a\alpha}) - \left(1 - \frac{1}{a} \right)^2 \right. \\ \left. \cdot (1 - e^{-2a\alpha}) \right\} / \left\{ \alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) \right\} \quad (59)$$

α 与 x 的关系式为:

$$x = 2 \left\{ \alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) \right\} \frac{I_0}{M_0} \quad (60)$$

(iii) $a \approx 1, b = 1$

此时,将 $b = 1$ 代入(23)式,得

$$N'_n = \frac{I_0 a e^{-(1+a)\alpha}}{(1-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \quad (61)$$

或

$$N'_n = \frac{I_0 a e^{-(1+a)\alpha}}{(1-a)^n} \Gamma_{(1-a)\alpha}^n \quad (61')$$

如将 $b = 1$ 代入(24)式,则得到未定式,为了定未定式,我们先将(24)式写成如下的形

式:

$$N''_n = \frac{I_0 b}{(1-b)^n} \left\{ e^{-(a+b)\alpha} - e^{-(1+a)\alpha} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{[(1-b)\alpha]^i}{i!} \right\}$$

然后进行下列运算:

$$N''_n = \lim_{b \rightarrow 1} I_0 b \frac{\frac{\partial^n}{\partial b^n} \left\{ e^{-(a+b)\alpha} - e^{-(1+a)\alpha} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{[(1-b)\alpha]^i}{i!} \right\}}{\frac{\partial^n}{\partial b^n} \{(1-b)^n\}}$$

由此得:

$$N''_n = I_0 \frac{\alpha^n e^{-(1+a)\alpha}}{n!} \quad (62)$$

经过类似的运算,还可以得到:

$$\begin{aligned} N^*_n = & \frac{I_0 a}{1-a} \left\{ \frac{e^{-2a\alpha}}{(1-a)^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[2(1-a)\alpha]^i e^{-2(1-a)\alpha}}{i!} \right. \\ & - \frac{e^{-(1+a)\alpha} + e^{-2a\alpha}}{(1-a)^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \\ & \left. - \frac{(2\alpha)^{n-1} e^{-2a\alpha}}{(n-1)!} + \frac{\alpha^{n-1} (e^{-2a\alpha} + e^{-(1+a)\alpha})}{(n-1)!} \right\} \quad (63) \end{aligned}$$

数均与重均聚合度为:

$$\bar{P}_n = \left\{ 2\alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) \right\} / \{1 - e^{-(1+a)\alpha}\} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} \bar{P}_w = & \left\{ 4\alpha^2 + 2 \left(2 - \frac{1}{a} \right) \alpha + \left[2 \left(1 - \frac{1}{a} \right) \alpha + 1 - \frac{3}{a} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{2}{a^2} \right] (1 - e^{-a\alpha}) \right\} / \left\{ 2\alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) \right\} \quad (65) \end{aligned}$$

如果 a 也进一步等于 1, 即 $a = b = 1$, 则 (54) 和 (57) 皆为未定式。对 (54) 定未定式, 可得:

$$N'_n = \frac{2I_0 \alpha^n e^{-2\alpha}}{n!} \quad (66)$$

在对 (57) 式进行定未定式的运算以前, 须将它改写成如下的形式。

$$\begin{aligned} N^*_n = & \frac{I_0 a^2 e^{-2a\alpha} (n-1)}{(1-a)^n} \left\{ 2 \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} - \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[2(1-a)\alpha]^i e^{-2(1-a)\alpha}}{i!} \right\} \\ & + \frac{I_0 2a^2 \alpha e^{-2a\alpha}}{(1-a)^{n-1}} \left\{ \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[2(1-a)\alpha]^i e^{-2(1-a)\alpha}}{i!} - \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \right\} \quad (67) \end{aligned}$$

上式系由 (56) 式消去绝对值相等, 但正负号相反的同类项而得到。对 (67) 式定未定式, 就可得到:

$$N^*_n = \frac{I_0 (2\alpha)^n e^{-2\alpha}}{n!} - \frac{2I_0 \alpha^n e^{-2\alpha}}{n!} \quad (68)$$

于是

$$N_n = \frac{I_0(2\alpha)^n e^{-2\alpha}}{n!} \quad n \geq 1 \quad (69)$$

上式为 Poisson 分布的概率函数。其数均及重均聚合度为:

$$\bar{P}_n = 2\alpha / (1 - e^{-2\alpha}) \quad (70)$$

$$\bar{P}_w = 1 + 2\alpha \quad (71)$$

(iv) $b \rightarrow \infty$

这是双官能团引发剂的一端进行瞬时引发的情况。因为 $b \rightarrow \infty$, 故 $e^{-ba} \rightarrow 0$, 所以 $N'_n \rightarrow 0$ 。也就是说: 引发剂一经加入于单体中, 全部引发剂分子立刻耗尽, 变成 N'_1 , 然后再继续进行后续反应。在这种体系中, 显然没有 N'_n 存在。下面, 为了便于处理, 我们把(24)式写成如下的形式:

$$N''_n = \frac{I_0 b e^{-(1+a)\alpha}}{1-b} \left\{ \frac{e^{(1-b)\alpha}}{(1-b)^{n-1}} - \sum_{i=0}^{n-1} \frac{\alpha^i}{i!(1-b)^{n-1-i}} \right\} \quad (72)$$

因为 $b \rightarrow \infty$, 故:

$$\begin{aligned} \frac{b}{1-b} &\doteq -1 \\ \frac{e^{(1-b)\alpha}}{(1-b)^{n-1}} &\doteq 0 \\ \sum_{i=0}^{n-2} \frac{\alpha^i}{i!(1-b)^{n-1-i}} &\doteq 0 \end{aligned}$$

所以:

$$N''_n \doteq \frac{I_0 \alpha^{n-1} e^{-(1+a)\alpha}}{(n-1)!} \quad (73)$$

通过类似处理, 可以得到:

$$N_n^* = \frac{I_0 a e^{-2a\alpha}}{(1-a)^{n-1}} \left\{ \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[2(1-a)\alpha]^i e^{-2(1-a)\alpha}}{i!} - \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \right\} \quad (74)$$

数均和重均聚合度为:

$$\bar{P}_n = 1 + 2\alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) \quad (75)$$

$$\begin{aligned} \bar{P}_w = & \left\{ 4\alpha^2 + 2 \left(4 - \frac{1}{a} \right) \alpha + 1 - \frac{1}{a} + \left[2 \left(1 - \frac{1}{a} \right) \alpha + 3 \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{2}{a^2} - \frac{5}{a} \right] (1 - e^{-a\alpha}) \right\} / \left\{ 1 + 2\alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) \right\} \quad (76) \end{aligned}$$

如 $b \rightarrow \infty$, 而 $a = 1$ 时, 由 (73) 式和 (74) 式可以得到:

$$N''_n \doteq \frac{I_0 \alpha^{n-1} e^{-2\alpha}}{(n-1)!} \quad (77)$$

$$N_n^* = \frac{I_0 (2\alpha)^{n-1} e^{-2\alpha}}{(n-1)!} - \frac{I_0 \alpha^{n-1} e^{-2\alpha}}{(n-1)!} \quad (78)$$

故

$$N_n \doteq \frac{I_0 (2\alpha)^{n-1} e^{-2\alpha}}{(n-1)!} \quad n \geq 1 \quad (79)$$

数均和重均聚合度如下:

$$\bar{P}_n = 1 + 2\alpha \quad (80)$$

$$\bar{P}_w = (1 + 6\alpha + 4\alpha^2)/(1 + 2\alpha) \quad (81)$$

当 $b \rightarrow \infty$, 同时 $a \rightarrow \infty$ 时, 则 $N'_n \rightarrow 0$, $N''_n \rightarrow 0$, 体系里只有两端都已经引发的双官能团活性聚合物, 其分子量分布也由 (74) 式进一步简化, 得到:

$$N_n^* = \frac{I_0(2\alpha)^{n-2}e^{-2\alpha}}{(n-2)!} \quad (82)$$

其数均及重均聚合度为:

$$\bar{P}_n = 2(1 + \alpha) \quad (83)$$

$$\bar{P}_w = (1 + 5\alpha + 2\alpha^2)/(1 + \alpha) \quad (84)$$

将 (69)、(70)、(71) 三式和 (82)、(83)、(84) 三式一一进行比较, 我们可以看出: $a = b = 1$ 时和 $a \rightarrow \infty$ 、 $b \rightarrow \infty$ 时都生成具有 Poisson 分布的聚合物, 但在前一情况下, 体系中有活性一聚体存在, 而在后一情况下却没有。因此它们的平均聚合度公式略有差异。通过对 (69) 式和 (82) 的比较, 我们还可认为: 如果界于这两种特殊情况之间, 即当 $1 < a = b < \infty$ 时, 所形成的聚合物也应近似地服从 Poisson 分布。有趣的是, 由 (79) 式可知: 当 $a = 1$, $b \rightarrow \infty$ 时, 反应产物仍然具有 Poisson 分布, 而平均聚合度则介于上面讨论过的两种特殊情况之间。由此, 我们可以进一步认为: 只要 $a > 1$, 同时 $b > 1$, 那么所得高聚物的分子量分布就很窄, a 和 b 之间的差别对分子量分布的影响也就可以忽略不计了。因此, 本文所求得公式主要适用于在 a 和 b 这两个参数中起码有一个小于 1 时的情况。

参 考 文 献

- [1] Henry L. Hsieh, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 163 (1965).
- [2] Höcker H., *Makromol. Chem.*, **157**, 187 (1972).
- [3] Gold L., *J. Chem. Phys.*, **28**, 91 (1958).
- [4] Pearson, K., "Tables of The Incomplete Gamma Function" Cambridge University Press, New York, 1946.

THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF BI-FUNCTIONAL LIVING POLYMER

Yan De-yue

(Shanghai Chemical Engineering Institute, Szechuan Branch)

ABSTRACT

This paper deals with the molecular weight distribution of the living polymer generated by bi-functional initiator of which the initiation rate constants of both reactive groups are different in each other. The expressions of the molecular weight distribution function and the average degrees of polymerization have been derived, and four special cases were discussed.