

电子转移引发的阴离子聚合反应产物的 分子量分布函数*

颜 德 岳**

(同济大学建材系)

摘 要

本工作根据 Pepper 的反应机理,对电子转移引发的阴离子聚合反应以及单体链转移对这一反应的影响等问题作了理论处理,求得了分子量分布函数的精确解。对于以乙烯基苯为单体、苯-钠为引发剂、四氢呋喃为溶剂的反应体系,理论计算的结果和已报道的实验数据基本相符。

电子转移引发的阴离子聚合反应^[1],在反应机理方面已有深入的研究^[2],但对其产物的分子量分布函数则只作了初步的探讨^[3,4]。Pepper^[5]研究过乙烯基苯在四氢呋喃溶剂中以苯-钠为引发剂的阴离子聚合反应,链引发过程是电子的转移,而在链增长过程中则有单体链转移反应存在。Nanda 等^[6]根据 Pepper 的反应机理,列出动力学微分方程组,用非稳态法进行了处理,但其结果极为复杂。本文重新解 Nanda^[6]的动力学方程组,得到了分子量分布函数的最简单的严格解,并进而求出平均聚合度和官能度分布的表达式。

反应动力学方程和分子量分布函数

Nanda 等^[6]的反应动力学方程组如下:

$$dI/dt = -k_i M I \quad (1)$$

$$-dM/dt = k_i M I + (k_p + k_t) M \left(2 \sum_n N_n^{**} + \sum_n N_n^* \right) \quad (2)$$

$$dN_2^{**}/dt = \frac{1}{2} (k_i M I) - 2(k_p + k_t) M N_2^{**} \quad (3)$$

$$dN_n^{**}/dt = 2k_p M N_{n-1}^{**} - 2(k_p + k_t) M N_n^{**}, \quad n \geq 3 \quad (4)$$

$$dN_1^*/dt = k_i M \left(2 \sum_n N_n^{**} + \sum_n N_n^* \right) - (k_p + k_t) M N_1^* \quad (5)$$

$$dN_n^*/dt = 2k_i M N_n^{**} + k_p M N_{n-1}^* - (k_p + k_t) M N_n^*, \quad n \geq 2 \quad (6)$$

$$dN_n'/dt = k_i M N_n^*, \quad n \geq 1 \quad (7)$$

在上列公式中, I 、 M 和 N_2^{**} 分别代表体系中残余引发剂、单体和双阴离子二聚体的克分

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1979年8月7日收到。

** 单振余、王震玖同志参加了部份工作。

子浓度, N_n^{**} 、 N_n^* 和 N_n' 则分别代表体系中双、单阴离子 n 聚体以及死的 n 聚体的克分子浓度。再令 I_0 和 M_0 分别为引发剂和单体的有效投料浓度, 则 (1)–(7) 的初始条件为:

$$I|_{t=0} = I_0, M|_{t=0} = M_0, N_n^{**}|_{t=0} = N_n^*|_{t=0} = N_n'|_{t=0} = 0.$$

对 (1)–(7) 作变数变换, 令:

$$x = \int_0^t k_p M dt \quad (8)$$

并令 $a = k_i/k_p$, $b = k_t/k_p$, 再把 d/dx 记为算子 D , (1) 和 (3)–(7) 诸式便可表达为下列形式:

$$[D + a]I = 0 \quad (9)$$

$$[D + 2(1 + b)]N_2^{**} = \frac{1}{2} a I \quad (10)$$

$$[D + 2(1 + b)]N_n^{**} = 2N_{n-1}^{**} \quad n \geq 3 \quad (11)$$

$$[D + (1 + b)]N_1^* = b(I_0 - I) \quad (12)$$

$$[D + (1 + b)]N_n^* = 2bN_{n-1}^{**} + N_{n-1}^* \quad n \geq 2 \quad (13)$$

$$DN_n' = bN_n^* \quad n \geq 1 \quad (14)$$

由齐次方程 (9) 可得

$$I = I_0 e^{-ax} \quad (15)$$

解 (10), 得到

$$N_2^{**} = \frac{I_0 a}{2 [2(1 + b) - a]} [e^{-ax} - e^{-2(1+b)x}] \quad (16)$$

由 (11) 得到 N_n^{**} 的递推公式为:

$$N_n^{**} = 2^{n-2} \frac{1}{[D + 2(1 + b)]^{n-2}} N_2^{**} + \sum_{i=0}^{n-3} 2^i c_{n-i} \frac{1}{[D + 2(1 + b)]^i} e^{-2(1+b)x} \quad (17)$$

将 (16) 代入上式, 并由初始条件定出常数 c_{n-i} , 就可得到:

$$N_n^{**} = \frac{I_0 2^{n-3} a e^{-2(1+b)x}}{[2(1 + b) - a]^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{\{[2(1 + b) - a]x\}^i}{i!} \quad (18)$$

如用不完全 Gamma 函数代替求和^[7-9], 则上式可以表达为积分的形式(从略)。

双官能团活性聚合物的一端进行单体链转移反应的结果, 体系里就出现了单官能团的活性聚合物。由 (12) 式可得:

$$N_1^* = I_0 b \left\{ \frac{1}{1 + b} [1 - e^{-(1+b)x}] - \frac{1}{1 + b - a} [e^{-ax} - e^{-(1+b)x}] \right\} \quad (19)$$

从 (13) 可得:

$$\begin{aligned} N_n^* = I_0 b e^{-(1+b)x} & \left\{ \frac{e^{-(1+b)x}}{(1 + b)^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[2(1 + b)x]^i}{i!} \right. \\ & - \frac{b}{(1 + b)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1 + b)x]^i}{i!} - \frac{a - b}{(1 + b - a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1 + b - a)x]^i}{i!} \\ & \left. - \frac{2^{n-1} e^{-(1+b)x}}{[2(1 + b) - a]^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{\{[2(1 + b) - a]x\}^i}{i!} \right\} \quad (20) \end{aligned}$$

上式的推导见附录。

单阴离子活性聚合物进行单体链转移反应, 体系就出现死的聚合物分子。从 (14) 可得

$$\begin{aligned}
 N'_n = I_0 b^2 \left\{ \frac{1}{(1+b)^{n-1}} \left[x - \frac{n-1}{2(1+b)} - \frac{1}{a} \right] e^{-2(1+b)x} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[2(1+b)x]^i}{i!} \right. \\
 - \frac{1}{(1+b)^n} \left(bx - \frac{nb}{1+b} + \frac{a-b}{a} \right) e^{-(1+b)x} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)x]^i}{i!} \\
 + \frac{2^{n-1} e^{-2(1+b)x}}{a[2(1+b)-a]^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{\{[2(1+b)-a]x\}^i}{i!} \\
 + \frac{(a-b)e^{-(1+b)x}}{a(1+b-a)^n} \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b-a)x]^i}{i!} + \frac{x}{(1+b)^{n-1}} \\
 \left. \times \frac{[2(1+b)x]^{n-2} e^{-2(1+b)x}}{(n-2)!} - \frac{bx}{(1+b)^n} \frac{[(1+b)x]^{n-1} e^{-(1+b)x}}{(n-1)!} \right\} \quad (21)
 \end{aligned}$$

至此, 已经分别求得了双官能团, 单官能团和无官能团三种聚合物的分子量分布函数。体系中全部聚合物的分子量分布函数则是上述三者之和。令: $N_n = N_n^{**} + N_n^* + N'_n$, 则

$$\begin{aligned}
 N_n = I_0 b^2 \left\{ \frac{1}{(1+b)^{n-1}} \left(x - \frac{n-1}{2(1+b)} - \frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) e^{-2(1+b)x} \right. \\
 \times \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[2(1+b)x]^i}{i!} - \frac{1}{(1+b)^n} \left(bx - \frac{nb}{1+b} + 2 - \frac{b}{a} \right) e^{-(1+b)x} \\
 \times \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b)x]^i}{i!} + \frac{2^{n-3}(a-2b)^2 e^{-2(1+b)x}}{ab^2[2(1+b)-a]^{n-1}} \\
 \times \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{\{[2(1+b)-a]x\}^i}{i!} - \frac{(a-b)^2 e^{-(1+b)x}}{ab(1+b-a)^n} \\
 \left. \times \sum_{i=n}^{\infty} \frac{[(1+b-a)x]^i}{i!} + \frac{x}{1+b} \frac{(2x)^{n-2} e^{-2(1+b)x}}{(n-2)!} - \frac{bx}{1+b} \frac{x^{n-1} e^{-(1+b)x}}{(n-1)!} \right\} \quad (22)
 \end{aligned}$$

Nanda 等^[6]亦曾求解过同样的反应动力学微分方程组。不难证明该作者报导的 N_n^* 及 N'_n 的公式和本文的不一致, 后者曾一一代入原式进行验算, 证明无误。

平均聚合度和官能度分布

由 (18) 的积分形式可以求得体系中双阴离子活性聚合物的各级统计矩数分别为:

$$\sum_{n=2}^{\infty} N_n^{**} = \frac{I_0 a}{2(a-2b)} (e^{-2bx} - e^{-ax}) \quad (23)$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} n N_n^{**} = \frac{I_0 a}{(a-2b)^2} \{ (a-2b)x e^{-2bx} + (1+2b-a)(e^{-ax} - e^{-2bx}) \} \quad (24)$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=2}^{\infty} n^2 N_n^{**} = \frac{I_0 a}{(a-2b)^3} \{ 2(a-2b)^2 x^2 e^{-2bx} - [4-5(a-2b)](a-2b)x e^{-2bx} \\
 + [4-5(a-2b)+2(a-2b)^2](e^{-2bx} - e^{-ax}) \} \quad (25)
 \end{aligned}$$

将 (19) 以及 (20) 的积分形式 (即以不完全 Gamma 函数代替求和, 未列出) 代入下式:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^i N_n^* = N_1^* + \sum_{n=2}^{\infty} n^i N_n^* \quad (26)$$

就可得到:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n^* = I_0 \left\{ 1 - \frac{a}{a-2b} e^{-2bx} + \frac{2b}{a-2b} e^{-ax} \right\} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n N_n^* = I_0 \left\{ 1 + \frac{1}{b} - \frac{2a}{a-2b} x e^{-2bx} - \frac{a}{a-2b} \left[2 + \frac{a-4b}{b(a-2b)} \right] e^{-2bx} \right. \\ \left. + \frac{a}{a-b} e^{-bx} - b \left[\frac{1}{a-b} - \frac{4(a-2b-1)}{(a-2b)^2} \right] e^{-ax} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 N_n^* = I_0 \left\{ 1 + \frac{3}{b} + \frac{2}{b^2} - \frac{4ax^2}{a-2b} e^{-2bx} - \frac{2a}{a-2b} \left[5 + \frac{2(a-4b)}{b(a-2b)} \right] x e^{-2bx} \right. \\ \left. - \left[\frac{1}{b} \left(5 + \frac{2}{b} \right) + \frac{4}{a-2b} \left(a - \frac{5b}{a-2b} + \frac{4b}{(a-2b)^2} \right) \right] e^{-2bx} \right. \\ \left. + \frac{2a}{a-b} x e^{-bx} + \frac{a}{a-b} \left[3 + \frac{2(a-2b)}{b(a-b)} \right] e^{-bx} \right. \\ \left. - b \left[\frac{1}{a-b} \left(3 + \frac{2}{a-b} \right) - \frac{4}{a-2b} \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(2 - \frac{5}{a-2b} + \frac{4}{(a-2b)^2} \right) \right] e^{-ax} \right\} \quad (28) \end{aligned}$$

再从 (14) 得:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^i N'_n = b \int_0^x \sum_{n=1}^{\infty} n^i N_n^* dx \quad (29)$$

故:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N'_n = I_0 \left\{ bx - \frac{a}{2(a-2b)} (1 - e^{-2bx}) + \frac{2b^2}{a(a-2b)} (1 - e^{-ax}) \right\} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n N'_n = I_0 \left\{ (1+b)x + \frac{ax}{a-2b} e^{-2bx} \right. \\ \left. - \left[1 + \frac{a-3b}{b(a-2b)} \right] \frac{a}{a-2b} (1 - e^{-2bx}) + \frac{a}{a-b} (1 - e^{-bx}) \right. \\ \left. - \frac{b^2}{a} \left[\frac{1}{a-b} - \frac{4(a-2b-1)}{(a-2b)^2} \right] (1 - e^{-ax}) \right\} \quad (31) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 N'_n = I_0 \{ c_1 x + c_2 x^2 e^{-2bx} + c_3 x e^{-2bx} + c_4 (1 - e^{-2bx}) \\ + c_5 x e^{-bx} + c_6 (1 - e^{-bx}) + c_7 (1 - e^{-ax}) \} \quad (32) \end{aligned}$$

式中:

$$c_1 = b + 3 + \frac{2}{b}; \quad c_2 = \frac{2a}{a-2b}; \quad c_3 = \frac{a}{a-2b} \left(5 + \frac{4}{b} - \frac{4}{a-2b} \right);$$

$$c_4 = -\frac{1}{a-2b} \left[2a + \frac{1}{b} \left(5a - 4 + \frac{3a}{b} \right) - \frac{1}{a-2b} \left(5a + 4 - \frac{8b}{a-2b} \right) \right];$$

$$c_5 = -\frac{2a}{a-b}; \quad c_6 = \frac{1}{a-b} \left[a \left(3 + \frac{4}{b} \right) - \frac{2a}{a-b} \right];$$

$$c_7 = \frac{b^2}{a} \left[\frac{2}{(a-b)^2} - \frac{3}{a-b} + \frac{4}{a-2b} \left(2 - \frac{5}{a-2b} + \frac{4}{(a-2b)^2} \right) \right].$$

因此可得:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n = I_0 \left\{ bx + \left(\frac{1}{2} - \frac{b}{a} \right) (1 - e^{-ax}) \right\} \quad (33)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} nN_n = I_0 \left\{ (1+b)x + \left(1 - \frac{1+b}{a} \right) (1 - e^{-ax}) \right\} \quad (34)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 N_n = I_0 \left\{ \left(b + 3 + \frac{2}{b} \right) x - \frac{a}{b^2(a-2b)} (1 - e^{-2bx}) + \frac{2a}{b(a-b)} (1 - e^{-bx}) \right. \\ \left. + \left[2 + \frac{1}{a} \left(\frac{4}{a-2b} - 5 - b \left(1 + \frac{2}{a-b} \right) \right) \right] (1 - e^{-ax}) \right\} \quad (35)$$

至此,就可写出体系中各种不同官能度聚合物的数均和重均聚合度公式(略),而体系中全部聚合物的数均与重均聚合度则为:

$$\bar{P}_n = \frac{2a(1+b)x - 2(1+b-a)(1 - e^{-ax})}{2abx + (a-2b)(1 - e^{-ax})} \quad (36)$$

$$\bar{P}_w = \frac{\left\{ \left(b + 3 + \frac{2}{b} \right) x - \frac{a}{b^2(a-2b)} (1 - e^{-2bx}) + \frac{2a}{b(a-b)} (1 - e^{-bx}) \right. \\ \left. + \left[2 + \frac{1}{a} \left(\frac{4}{a-2b} - 5 - b \left(1 + \frac{2}{a-b} \right) \right) \right] (1 - e^{-ax}) \right\}}{(1+b)x + \left(1 - \frac{1+b}{a} \right) (1 - e^{-ax})} \quad (37)$$

图1表明数均聚合度随着 x 值的增加而增大,最后达到一个极大值,就不再随 x 变化。重均聚合度亦有类似的性质。

设: f^{**} , f^* 和 f 分别代表体系中双官能团、单官能团和无官能团聚合物的克分子分数,则由相应的零级统计矩数可得

$$f^{**} = \frac{a^2(e^{-2bx} - e^{-ax})}{(a-2b)\{2abx + (a-2b)(1 - e^{-ax})\}} \quad (38)$$

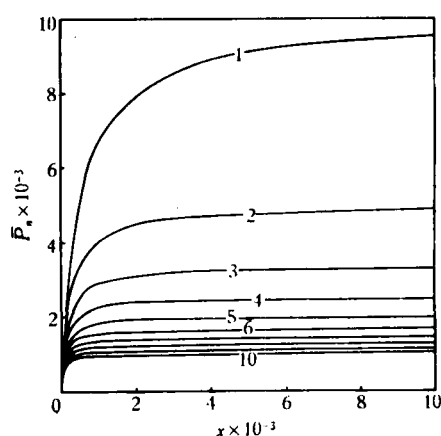
$$f^* = \frac{2a\{(a-2b) - ae^{-2bx} + 2be^{-ax}\}}{(a-2b)\{2abx + (a-2b)(1 - e^{-ax})\}} \quad (39)$$

$$f = \frac{2ab(a-2b)x - a^2(1 - e^{-2bx}) + 4b^2(1 - e^{-ax})}{(a-2b)\{2abx + (a-2b)(1 - e^{-ax})\}} \quad (40)$$

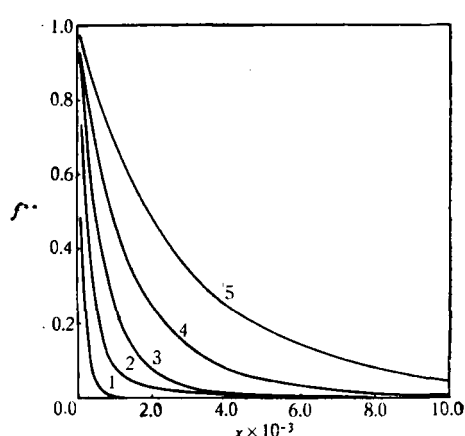
平均官能度为:

$$\bar{f} = \frac{2a(1 - e^{-ax})}{2abx + (a-2b)(1 - e^{-ax})} \quad (41)$$

(38)~(40)就是本文所处理体系的官能度分布公式。在实验中测定不同官能度聚合物

图1 $\bar{P}_n$ 和 x 的关系

$a = 0.5$, 1. $b = 0.01$, 2. $b = 0.02$, 3. $b = 0.03$,
4. $b = 0.04$, 5. $b = 0.05$, 6. $b = 0.06$, 7. $b = 0.07$,
8. $b = 0.08$, 9. $b = 0.09$, 10. $b = 0.10$

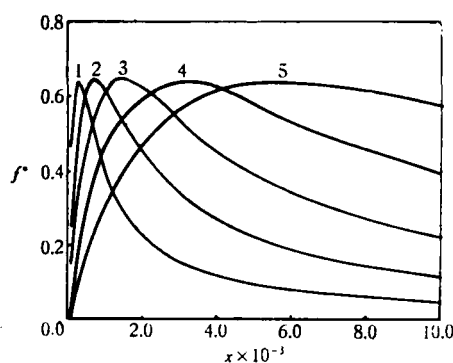
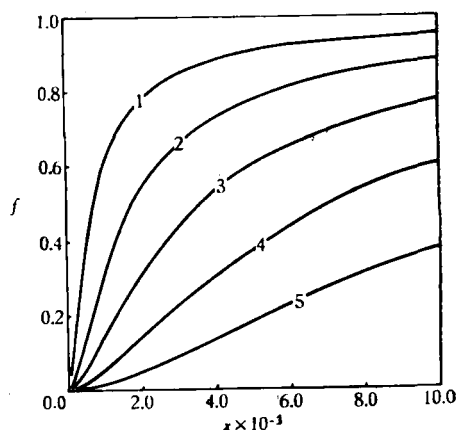
图2 f^{**} 与 x 的关系

$a = 0.5$, 1. $b = 2 \times 10^{-3}$,
2. $b = 8 \times 10^{-4}$, 3. $b = 4 \times 10^{-4}$,
4. $b = 2 \times 10^{-4}$, 5. $b = 1 \times 10^{-4}$

的重量分数显然比测定数量分数要方便得多,故我们不妨把双官能团,单官能团和无官能团聚合物的重量分数 f_w^{**} 、 f_w^* 及 f_w 定义为有关聚合物的官能度重量分布。从相应的一级统计矩数可得

$$f_w^{**} = \frac{a^2 \{ (a - 2b)x e^{-2bx} + (1 + 2b - a)(e^{-ax} - e^{-2bx}) \}}{(a - 2b)^2 \{ a(1 + b)x - (1 + b - a)(1 - e^{-ax}) \}} \quad (42)$$

$$f_w^* = \left[1 + \frac{1}{b} - \frac{2a}{a - 2b} x e^{-2bx} - \frac{a}{a - 2b} \left(2 + \frac{a - 4b}{b(a - 2b)} \right) e^{-2bx} \right. \\ \left. + \frac{a}{a - b} e^{-bx} + b \left(\frac{4(a - 2b - 1)}{(a - 2b)^2} - \frac{1}{a - b} \right) e^{-ax} \right] / \\ \left[(1 + b)x + \left(1 - \frac{1 + b}{a} \right) (1 - e^{-ax}) \right] \quad (43)$$

图3 f^* 与 x 的关系
 a 与 b 的数值同图2图4 f 与 x 的关系
 a 与 b 的数值同图2

$$f_w = \left[(1+b)x + \frac{a}{a-2b} x e^{-2bx} - \frac{a}{a-2b} \left(1 + \frac{a-3b}{b(a-2b)} \right) (1 - e^{-2bx}) + \frac{a}{a-b} (1 - e^{-bx}) - \frac{b^2}{a} \left(\frac{1}{a-b} - \frac{4(a-2b-1)}{(a-2b)^2} \right) (1 - e^{-ax}) \right] / \left[(1+b)x + \left(1 - \frac{1+b}{a} \right) (1 - e^{-ax}) \right] \quad (44)$$

图 2、3、4 分别为 f^{**} 、 f^* 、 f 与参变数 x 的关系曲线, 由它们可以看出在反应过程中双官能团、单官能团和无官能团各聚合物组分的克分子分数的变化情况。

实验数据的处理

在以上求得的一系列公式中, 都含有参数 a 、 b 和参变数 x 。对于某一具体的聚合反应体系, a 及 b 只和反应温度有关, 而 x 则和反应的初始条件及单体转化率有关。由 (34) 可得下面这个公式:

$$Y = \frac{I_0}{M_0} \left\{ (1+b)x + \left(1 - \frac{1+b}{a} \right) (1 - e^{-ax}) \right\} \quad (45)$$

此处 Y 代表单体转化率, 式中的 x 可通过电子计算机作数值解。从 (45) 还可看出, 如果单体转化率达到百分之百, 则参变数 x 完全决定于引发剂和单体的加料浓度。 x 一经确定, 则反应产物的分子量分布, 平均聚合度及官能度分布等都随之确定, 即遵照本文所建立的数量关系, 就可通过反应的初始条件控制和调节有关聚合反应产物的分子量分布和平均聚合度, 平均官能度等物理量。

当以乙烯基苯为单体, 萘-钠为引发剂, 四氢呋喃为溶剂时, Pepper^[5] 测定过数均分子量和单体转化率之间的关系, 并以二者的倒数作图。根据上面的理论, $1/\bar{P}_n$ 与 $1/y$ 之间存在如下关系:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{I_0}{M_0} \left\{ bx + \left(\frac{1}{2} - \frac{b}{a} \right) \times (1 - e^{-ax}) \right\} \frac{1}{y} \quad (46)$$

当 $I_0/M_0 = 0.00146$, $a = 0.00550$, b 分别等于 0.00075, 0.00100 及 0.00125 时, 若首先从 (45) 计算出 x 和 y 的关系, 然后以一一对应的 x 和 y 的数值代入 (46), 就可得到 $1/\bar{P}_n$ 和 $1/y$ 的理论关系曲线 (见图 5)。从图 5 可以看出, 理论计算结果和实验数据基本符合。

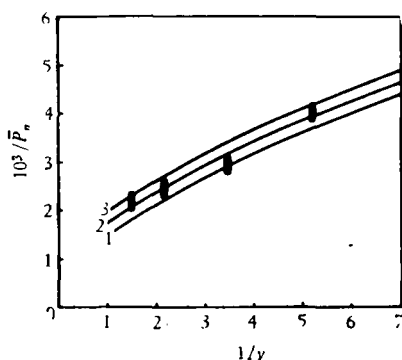


图 5 $1/\bar{P}_n$ 和 $1/y$ 的关系

● 为从 Pepper^[5] 的图中描下来的实验值;
— 为理论曲线, $I_0/M_0 = 1.46 \times 10^3$,
 $a = 5.5 \times 10^{-3}$; 1. $b = 0.75 \times 10^{-3}$;
2. $b = 1 \times 10^{-3}$; 3. $b = 1.25 \times 10^{-3}$.

$b = 0$ 时的情况

现在考虑单体链转移反应速度常数为零时, 即活性聚合时的情况。因为这种类型的反应体系为数甚多, 所以对此讨论是有实际意义的。此时 $k_t = 0$, 即 $b = 0$, 于是 N^* 和

N_n^* 都等于零, 仅 N_n^{**} 有值. 由 (18) 可得

$$N_n^{**} = \frac{I_0 2^{n-3} a e^{-ax}}{(2-a)^{n-1}} \sum_{i=n-1}^{\infty} \frac{[(2-a)x]^i e^{-(2-a)x}}{i!} \quad (47)$$

数均与重均聚合度分别为:

$$\bar{P}_n = 2 \left(\frac{x}{1-e^{-ax}} - \frac{1-a}{a} \right) \quad (48)$$

$$\bar{P}_w = \frac{ax(2ax+5a-4) + (4-5a+2a^2)(1-e^{-ax})}{a[ax - (1-a)(1-e^{-ax})]} \quad (49)$$

参变数 x 与单体转化率 y 之间存在下面关系:

$$y = \frac{I_0}{M_0} \left\{ x - \frac{1-a}{a} (1-e^{-ax}) \right\} \quad (50)$$

图 6 是根据 (47) 画出的理论分布曲线. 当 $a=2$, 亦即 $k_i = 2k_p$ 时, (47) 为未定式, 定未定式^[8], 就得到 Poisson 分布概率函数:

$$N_n^{**}(a=2) = \left(\frac{I_0}{2} \right) \frac{(2x)^{n-2} e^{-2x}}{(n-2)!} \quad (51)$$

上面的理论处理中, 没有引入任何近似, 结果经过验证, 文献报道的实验数据和理论结果大体符合, 可以认为: 通过电子转移链引发反应产生的阴离子型聚合物的分子量分布函数, 以及单体链转移反应对上述分子量分布的影响等问题, 在理论上已经得到解决. 应用本文的有关公式, 就可以从引发剂和单体的加料浓度以及单体转化率计算出有关反

应体系的分子量分布, 平均聚合度, 官能度分布和平均官能度, 从而为这类聚合反应的调节和控制提供了一定的理论基础.

附 录

由 (13) 得到 N_n^* 的递推公式为:

$$N_n^* = 2b \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{[D + (1+b)]^{j+1}} N_{n-j}^{**} + \frac{1}{[D + (1+b)]^{n-1}} N_1^* + \sum_{j=0}^{n-2} \frac{1}{[D + (1+b)]^j} c_{n-j} e^{-(1+b)x} \quad (A-1)$$

将上式右端的第一项、第二项及第三项分别记为 T_1 、 T_2 和 T_3 , 于是:

$$T_1 = \frac{I_0 2^{n-1} ab}{[2(1+b)-a]^{n-1}} \sum_{j=0}^{n-2} \left[\frac{2(1+b)-a}{2} \right]^j \frac{1}{[D + (1+b)]^{j+1}} \times \left\{ e^{-ax} - \sum_{i=0}^{n-1-j} \frac{[2(1+b)-a]^i x^i e^{-(1+b)x}}{i!} \right\} = T_{11} + T_{12}$$

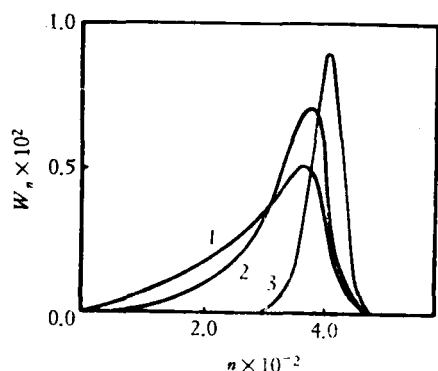


图 6 电子转移引发的活性聚合产物的分子量分布曲线,

1. $a = 1.0 \times 10^{-1}$, $x = 201$;

2. $a = 2.4 \times 10^{-1}$, $x = 203$;

3. $a = 1.0 \times 10^{-1}$, $x = 210$;

$$W_n = n N_n^{**} / \sum_{n=1}^{\infty} n N_n^{**}$$

$$T_{11} = I_0 b e^{-ax} \left\{ \frac{1}{(1+b-a)^{n-1}} - \frac{2^{n-1}}{[2(1+b)-a]^{n-1}} \right\} \quad (A-2)$$

$$T_{12} = - \frac{I_0 2^{n-2} ab}{[2(1+b)-a]^{n-1}} \sum_{j=0}^{n-2} \sum_{s=0}^{n-j-1} \sum_{K=0}^s \left\{ (-1)^{j+1} \frac{1}{1+b} \left(\frac{2(1+b)-a}{2(1+b)} \right)^j \right. \\ \left. \times \left(\frac{2(1+b)-a}{1+b} \right)^K \binom{j+K}{K} \frac{\{[2(1+b)-a]x\}^{s-K} e^{-2(1+b)x}}{(s-K)!} \right\}$$

上式的得到, 可参看文献 [10]。再令 $i = s - K$, 则由上式可得

$$T_{12} = \frac{I_0 2^{n-2} ab e^{-2(1+b)x}}{(1+b)[2(1+b)-a]^{n-1}} \sum_{j=0}^{n-2} \sum_{s=0}^{n-j-1} \sum_{i=0}^{s-j} \left\{ \left[-\frac{2(1+b)-a}{2(1+b)} \right]^j \right. \\ \left. \times \left[\frac{2(1+b)-a}{1+b} \right]^{s-i} \binom{j+s-i}{s-i} \frac{\{[2(1+b)-a]x\}^i}{i!} \right\} \\ = I_0 b e^{-2(1+b)x} \left\{ \frac{2^{n-1}}{[2(1+b)-a]^{n-1}} \sum_{i=0}^{n-2} \frac{\{[2(1+b)-a]x\}^i}{i!} \right. \\ \left. - \frac{1}{(1+b)^{n-1}} \sum_{i=0}^{n-2} \frac{[2(1+b)x]^i}{i!} \right\} \quad (A-3)$$

$$T_2 = \frac{I_0 b}{(1+b)^n} \left\{ 1 - \frac{[(1+b)x]^{n-1} e^{-(1+b)x}}{(n-1)!} \right\} \\ - \frac{I_0 b}{(1+b-a)^n} \left\{ e^{-ax} - \frac{[(1+b-a)x]^{n-1} e^{-(1+b)x}}{(n-1)!} \right\} \quad (A-4)$$

$$T_3 = \sum_{i=0}^{n-2} c_{n-i} \frac{x^i e^{-(1+b)x}}{i!} \quad (A-5)$$

$$N_n^* = T_{11} + T_{12} + T_2 + T_3 \quad (A-6)$$

由初始条件定出积分常数为:

$$c_{n-i} = -I_0 b \left\{ \frac{1}{(1+b-a)^{n-i-1}} - \frac{1}{(1+b)^{n-i-1}} + \frac{1}{(1+b)^{n-i}} - \frac{1}{(1+b-a)^{n-i}} \right\} \quad (A-7)$$

将 (A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5) 及 (A-7) 代入 (A-6), 就得到 (20)。

参 考 文 献

- [1] Szwarc, M., *Nature*, **178**, 1168(1956).
- [2] Platt, A. E., "Encyclopedia Polym. Sci. Tech.", Ed. Mark, H. F., Gaylord, N. G., Wiley, New York, Vol. **13**, 185(1970).
- [3] Litt, M., Szwarc, M., *J. Polym. Sci.*, **42**, 159(1960).
- [4] 唐敖庆, 沈家骝, 中国科学院高分子学术会议会刊, 科学出版社, 1961, 第 163 页.
- [5] Pepper, D. C., *Eur. Polym. J.*, **1**, 41(1965).
- [6] Nanda, V. S., Jain, R. K., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1022(1968).
- [7] 颜德岳, 科学通报, **10**, 450(1979).
- [8] 颜德岳, 高分子通讯, (3), 160(1979).
- [9] 颜德岳, 高分子通讯, (6), 321(1979).
- [10] M. R. 施皮格勒著, 谢国瑞等译, "高等数学的理论和习题", 上海科技出版社, (1978), 第 85 页.

THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION FUNCTIONS OF THE POLYMERS GENERATED IN ANIONIC POLYMERI- ZATION INITIATED BY ELECTRON TRANSFER

Yan Deyue

(*Tongji University, Shanghai*)

ABSTRACT

The molecular weight distribution of anionic polymerization system initiated by electron transfer and the influence of monomer transfer on the polymerization were treated theoretically. The exact expressions of molecular weight distribution function are derived according to Pepper's kinetic scheme. In the case when vinyl mesitylene is initiated by sodium-naphthalene in tetrahydrofuran, the results of theoretical computations are very close to the experimental data reported.