

研究简报

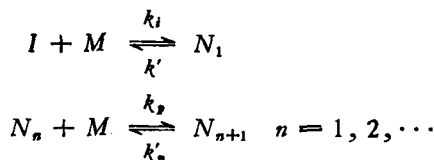
平衡聚合反应产物分子量分布参数的确定*

颜 德 岳

(同济大学建材系)

四氢呋喃的阳离子型聚合反应和 α -甲基苯乙烯的阴离子型聚合反应都是平衡聚合反应^[1,2]。Tobolsky 等^[3]已经对平衡聚合反应动力学作了很多研究,认为该反应的产物具有 Flory 分布。但尚未确定上述分子量分布函数的参变数与哪些因素有关,因此该公式的应用受到限制。近年来,平衡聚合反应的研究蓬勃展开^[4,5],其反应动力学理论显然也须进一步完善,以便可以通过反应条件来预测,调节和控制反应产物的平均分子量和分散度。下面我们考虑可逆聚合反应达到平衡时的情况。

可逆聚合的反应方程如下^[3,6]:



适合上述反应方程的动力学方程为:

$$dI/dt = -k_i IM + k'_i N_1 \quad (1)$$

$$dN_1/dt = k_i IM - k_p N_1 M + k'_p N_2 - k'_i N_1 \quad (2)$$

$$dN_n/dt = k_p N_{n-1} M - k_p N_n M + k'_p N_{n+1} - k'_i N_n \quad (3)$$

$$dM/dt = -k_i IM + k'_i N_1 - k_p M \sum_{n=1}^{\infty} N_n + k'_p \sum_{n=2}^{\infty} N_n \quad (4)$$

当可逆反应达到平衡后,体系中各组分的浓度保持恒定,若以 I^* 、 M^* 和 N_n^* 分别代表引发剂,单体和 n 聚体的平衡浓度,则下列等式成立:

$$dI^*/dt = 0 \quad (5)$$

$$dN_n^*/dt = 0 \quad (6)$$

$$dM^*/dt = 0 \quad (7)$$

并且显然满足下列守恒条件:

$$I_0 - I^* = \sum_{n=1}^{\infty} N_n^* \quad (8)$$

$$M_0 - M^* = \sum_{n=1}^{\infty} n N_n^* \quad (9)$$

(8) 与 (9) 中 I_0 和 M_0 分别为引发剂和单体的加料浓度。于是:

$$k_i I^* M^* = k'_i N_1^* \quad (10)$$

* 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 9 月 6 日收到。

$$(k_p N_1^* - k_i I^*) M^* = k_p' N_2^* - k_i' N_1^* \quad (11)$$

$$k_p (N_n^* - N_{n-1}^*) M^* = k_p' (N_{n+1}^* - N_n^*) \quad (12)$$

$$\left(k_i I^* + k_p \sum_{n=1}^{\infty} N_n^* \right) M^* = k_i' N_1^* + k_p' \sum_{n=2}^{\infty} N_n^* \quad (13)$$

令: $K_i = k_i/k_i'$, $K_p = k_p/k_p'$, 即 K_i 为链引发及其逆反应的平衡常数. K_p 为链增长及其逆反应的平衡常数. 再令 $\alpha = K_p M^*$, $K = K_i/K_p$, 则由 (10)~(12) 可得:

$$N_n^* = K I^* \alpha^n \quad (14)$$

式中 α 必然小于 1, 否则上式两边对 n 求和时级数发散, 与物理意义不符, 故:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n^* = I^* K \alpha / (1 - \alpha) \quad (15)$$

将上式代入 (8), 就得到:

$$I^* = I_0 (1 - \alpha) / [1 - (1 - K) \alpha] \quad (16)$$

再将上式代入 (14) 就得到平衡聚合产物的分子量分布函数为:

$$N_n^* = I_0 K (1 - \alpha) \alpha^n / [1 - (1 - K) \alpha] \quad (17)$$

各级统计矩数为:

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_n^* = I_0 K \alpha / [1 - (1 - K) \alpha] \quad (18)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n N_n^* = I_0 K \alpha / (1 - \alpha) [1 - (1 - K) \alpha] \quad (19)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 N_n^* = I_0 K \alpha (1 + \alpha) / (1 - \alpha)^2 [1 - (1 - K) \alpha] \quad (20)$$

于是数均与重均聚合度以及多分散系数分别为:

$$\bar{P}_n = 1 / (1 - \alpha) \quad (21)$$

$$\bar{P}_w = (1 + \alpha) / (1 - \alpha) \quad (22)$$

$$\bar{P}_w / \bar{P}_n = 1 + \alpha \quad (23)$$

若将 (17) 归一化, 即得到 Tobolsky^[3] 的结果:

$$N_n^* / \sum_{n=1}^{\infty} N_n^* = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (24)$$

由 (9) 和 (19) 还可得到:

$$M_0 = \alpha / K_p + I_0 K \alpha / (1 - \alpha) [1 - (1 - K) \alpha] \quad (25)$$

此式通分, 可得到以 α 为变数的一元三次方程, 用卡尔丹法求解, 取其实根, 即得:

$$\alpha = \sqrt[3]{-q/2 + \sqrt{(q/2)^2 + (p/3)^3}} + \sqrt[3]{-q/2 - \sqrt{(q/2)^2 + (p/3)^3}} - a/3 \quad (26)$$

式中 $p = b - a^2/3$; $q = 2(a/3)^3 - ab/3 + c$; 而

$$a = -[2 - K + (K_p - K_i) M_0] / (1 - K);$$

$$b = [1 + K_i I_0 + (2K_p - K_i) M_0] / (1 - K)$$

$$c = -K_p M_0 / (1 - K).$$

(26) 式虽比较复杂, 但有实际意义, 因为该式在测定平衡常数后, 可以根据引发剂和单体的加料浓度计算 α 的数值。从而可以进一步估算平衡聚合产物的分子量分布、平均分子量和多分散系数。当然, 反之也可以根据所需的平均分子量和多分散系数计算应加入反应体系的引发剂和单体浓度, 从而可以使我们对平衡聚合反应或可逆聚合反应的终态(即可逆反应达到平衡后的状态)进行有效的调节和控制。

参 考 文 献

- [1] Jenkins, A. D., (Ed) "Progress in Polymer Science", Vol. 3, Pergamon Press. Oxford etc, 1971, p. 244.
- [2] Vollmert, B., "Polymer Chemistry" Springer-Verlag, Berlin etc, 1973, p. 175.
- [3] Tobolsky, A. V., "Polymer Science and Materials," Interscience, New York, 1971, p. 386.
- [4] Robert, E. C., *polymer*, 19(6), 729(1978).
- [5] Ito, K. and Yamashita, Y., *Mhromolecules*, 11(1), 68(1978).
- [6] Miyake, A. and Stockmayer, W. H., *Makromol. Chem.*, 88, 90(1965).

TO DETERMINE THE PARAMETER OF MOLECULAR SIZE DISTRIBUTION FOR EQUILIBRIUM POLYMERIZATION

Yan Deyue

(Tongji University)

ABSTRACT

This work reveals that the parameter of molecular size distribution for equilibrium polymerization is relative to the equilibrium constants and the initial concentrations of initiator and monomer. The following Equation is established to describe the relationship between parameter α and the initial reaction conditions:

$$\alpha = \sqrt[3]{-q/2 + \sqrt{(q/2)^2 + (p/3)^3}} + \sqrt[3]{-q/2 - \sqrt{(q/2)^2 + (p/3)^3}} - a/3$$

where

$$p = b - a^2/3$$

$$q = 2(a/3)^3 - ab/3 + c$$

and

$$a = -[2 - K + (K_p - K_i)M_0]/(1 - K)$$

$$b = [1 + K_i I_0 + (2K_p - K_i)M_0]/(1 - K)$$

$$c = -K_p M_0/(1 - K)$$

Then, we can control the average molecular weights and dispersion of the polymers generated in equilibrium polymerization by means of regulating the proportion of monomer and initiator poured into reactor.