

单官能团单体C存在下A₂-B₂型缩聚产物的分子量分布

张连来* 廖琦 顾宜 江璐霞 蔡兴贤

(四川联合大学高分子材料系, 成都 610065)

摘要 分别以概率统计方法和 Monte Carlo 模拟获得了单官能团单体 C 存在下 A₂-B₂ 型线型缩聚产物的分子量分布。Monte Carlo 方法与统计计算得出一致的结果, 表明建立的 Monte Carlo 模型是合理的。研究了单官能团单体 C 的反应活性对缩聚产物分子量分布的影响, 对反应体系中存在的各种不同的分子类型的消长情况分别进行了动态模拟。

关键词 缩聚反应 分子量分布 统计计算 动力学 Monte Carlo 模拟

在 A₂-B₂ 型缩聚反应体系中, 引入单官能团单体 C(带有只与 A₂ 单体反应的官能团及特定的功能基团)作为封端剂参与缩聚反应, 可在缩聚产物的链端得到预定的活性基团, 合成各种含活性端基的反应性聚合物。封端剂 C 与聚合单体的相对活性决定着反应过程动力学及产物分子量分布、分子类型分布。显然, A₂-B₂-C 型缩聚反应动力学及产物的分子量分布具有重要的研究价值。

Carothers 最早建立了以单官能团单体 C 控制缩聚产物分子量的宏观方程——Carothers 方程。而关于 A₂-B₂-C 体系的反应动力学, 因存在 7 种不同类型分子间的化学反应, 使其处理较 A₂-B₂ 型难度增大。Case 研究了这类反应产物的分子量分布^[1], 遗憾的是并没有定量描述体系中不同分子类型的分布; 而后者恰恰是揭示单官能团单体 C 在聚合物链中分布的重要依据。以 Monte Carlo 方法模拟聚合反应过程中的分子事件, 可以获得聚合物链增长过程中分子序列的精确信息^[2]。杨玉良等用 Monte Carlo 方法对 A₂-B₂ 型及分批投料的 AB, B 型缩聚产物分子量分布作了研究^[3, 4], 本文首次对 A₂-B₂-C 型缩聚反应进行了 Monte Carlo 模拟。

1 概率方法求分布函数

Flory^[5]、唐敖庆^[6]等人就 AB 型、A₂-B₂ 型缩聚反应产物的分子量分布作了详细的理论推导。事实上, AB 型、A₂-B₂ 型是 A₂-B₂-C 型的特例, 当 N_C=0, 为 A₂-B₂ 体系; 当 N_C=0, N_A=N_B 时, 得到类似于 AB 型缩聚。

设单官能团单体 C 只与 A 官能团反应, 而与 B 官能团不反应, 同种官能团间均不反应。

则在 A_2-B_2-C 型缩聚反应中, 存在 7 种不同类型的分子, 表示为

| | |
|--------------|---|
| P_{2r}^1 | $AA\leftarrow BBAA \rightarrow_{r-1} BB$ |
| P_{2r-1}^2 | $AA \leftarrow BBAA \rightarrow_{r-1}$ |
| P_{2r-1}^3 | $BB \leftarrow AABB \rightarrow_{r-1}$ |
| P_{2r+1}^4 | $C \leftarrow AABB \rightarrow_r$ |
| P_{2r}^5 | $C \leftarrow AABB \rightarrow_{r-1} AA$ |
| P_{2r+1}^6 | $C \leftarrow AABB \rightarrow_{r-1} AAC$ |
| P^7 | C |

设 N_A , N_B , N_C 分别为 A_2 , B_2 , C 的起始分子数, α , β , γ 为各自发生反应的概率. v 为 C 与 B_2 的分子数之比. 由于 C 只与 A_2 反应, 而与 B_2 不反应, 故有

$$2\alpha N_A = 2\beta N_B + \gamma N_C, \quad (1)$$

$$N_C = v N_B. \quad (2)$$

起始时体系中总分子数

$$N_0 = N_A + N_B + N_C. \quad (3)$$

根据(1)~(3)式, 有

$$N_A = \frac{1}{1 + \frac{2\alpha(1+v)}{2\beta + v\gamma}} N_0, \quad (4)$$

$$N_B = \frac{\frac{2\alpha}{2\beta + v\gamma}}{1 + \frac{2\alpha(1+v)}{2\beta + v\gamma}} N_0, \quad (5)$$

$$N_C = \frac{\frac{2v\alpha}{2\beta + v\gamma}}{1 + \frac{2\alpha(1+v)}{2\beta + v\gamma}} N_0. \quad (6)$$

由此不难求出反应后体系中总的分子数

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{2\alpha(1+v)}{2\beta + v\gamma}} \left[1 - 2\alpha + \frac{2\alpha(1+v)}{2\beta + v\gamma} \right]. \quad (7)$$

在 $P_{2r}^1 AA\leftarrow BBAA \rightarrow_{r-1} BB$ 分子中, 从未反应的 A 开始, 有 r 个 AB 键, $r-1$ 个 BA 键, 一次 A 不成键, 一次 B 不成键. 其中 A 与 B 反应的概率为 $\frac{2\beta}{2\beta + v\gamma} \alpha$, B 与 A 反应的概率为 β , A , B 各一次不成键的键率为 $1-\alpha$, $1-\beta$. 故生成 P_{2r}^1 的分子数为

$$N_{2r}^1 = N_A(1-\alpha)(1-\beta) \left(\frac{2\alpha\beta}{2\beta + v\gamma} \right)^r \beta^{r-1} + N_B(1-\alpha)(1-\beta) \left(\frac{2\alpha\beta}{2\beta + v\gamma} \right)^{r-1} \beta^r. \quad (8)$$

P_{2r}^1 的数量分布函数为

$$F_{(2r)}^1 = \frac{N_{2r}^1}{N} = \frac{4\alpha\beta(1-\alpha)(1-\beta)}{2\beta+v\gamma} \left(\frac{2\alpha\beta^2}{2\beta+v\gamma} \right)^{r-1} / \left[1 - 2\alpha + 2\alpha \left(\frac{1+v}{2\beta+v\gamma} \right) \right]. \quad (9)$$

令

$$\Phi = 1 - 2\alpha + 2\alpha \left(\frac{1+v}{2\beta+v\gamma} \right),$$

$$\eta = \frac{\alpha}{2\beta+v\gamma}, \quad \xi = \frac{2\alpha\beta^2}{2\beta+v\gamma}.$$

上式可改写作

$$F_{(2r)}^1 = 4\eta\beta(1-\alpha)(1-\beta)\xi^{r-1}/\Phi, \quad (10)$$

P_{2r}^1 分子中 A 与 C 反应的概率为 $\frac{v\gamma}{2\beta+v\gamma} \alpha$, 上述 P_{2r}^1 生成概率中去掉 A 不成键的概率 $1-\alpha$, 加上 A 与 C 的成键概率, 即得 P_{2r+1}^4 的生成概率, 对应的分子数为

$$N_{2r+1}^4 = N_{2r}^1 \frac{v\gamma}{2\beta+v\gamma} \alpha / (1-\alpha),$$

$$F_{(2r+1)}^4 = \frac{N_{2r+1}^4}{N} = \frac{4\alpha^2 v \beta \gamma}{(2\beta+v\gamma)^2} (1-\beta) \left(\frac{2\alpha\beta^2}{2\beta+v\gamma} \right)^{r-1} / \left[1 - 2\alpha + \frac{2\alpha(1+v)}{2\beta+v\gamma} \right] = \\ 4\eta^2 v \beta \gamma (1-\beta) \xi^{r-1} / \Phi. \quad (11)$$

同理可求得其它类型分子的数量分布函数

$$F_{(2r-1)}^2 = (1-\alpha)^2 \xi^{r-1} / \Phi, \quad (12)$$

$$F_{(2r-1)}^3 = 2\eta(1-\beta)^2 \xi^{r-1} / \Phi, \quad (13)$$

$$F_{(2r)}^5 = 2\eta v \gamma (1-\alpha) \xi^{r-1} / \Phi, \quad (14)$$

$$F_{(2r+1)}^6 = \eta^2 v^2 \gamma^2 \xi^{r-1} / \Phi, \quad (15)$$

$$F^7 = 2\eta v (1-\gamma) / \Phi, \quad (16)$$

$$(r \geq 1).$$

总的数量分布函数

$$F_{(n)} = \sum_{i=1}^7 F_{(n)}^i, \text{ 且有 } \sum_n F_{(n)} = 1.$$

设 W_A , W_B , W_C 分别为反应后 A₂, B₂, C 单元的重量(假设反应前后 A₂, B₂, C 单元重量相等), 则体系中 A₂, B₂, C 分子总重量为

$$W = N_A W_A + N_B W_B + N_C W_C = \left(W_A + \frac{2\alpha}{2\beta+v\gamma} W_B + \frac{2v\alpha}{2\beta+v\gamma} W_C \right) \frac{N_0}{1 + \frac{2\alpha(1+v)}{2\beta+v\gamma}}. \quad (17)$$

令

$$\Lambda = W_A + 2\eta W_B + 2\eta v W_C,$$

重量分布函数

$$W_{(2r)}^1 = \frac{N_{2r}^1 \cdot W_{2r}^1}{W} = N_{2r}^1 [rW_A + rW_B]/W. \quad (18)$$

将(8)式和(17)式代入上式, 则

$$W_{(2r)}^1 = 4\eta\beta(1-\alpha)(1-\beta)\xi^{r-1}[rW_A + rW_B]/\Lambda. \quad (19)$$

同理可得其它类型分子的重量分布函数

$$W_{(2r-1)}^2 = (1-\alpha)^2\xi^{r-1}[rW_A + (r-1)W_B]/\Lambda, \quad (20)$$

$$W_{(2r-1)}^3 = 2\eta(1-\beta)^2\xi^{r-1}[(r-1)W_A + rW_B]/\Lambda, \quad (21)$$

$$W_{(2r+1)}^4 = 4\eta^2\nu\beta\gamma(1-\beta)\xi^{r-1}[rW_A + rW_B + W_C]/\Lambda, \quad (22)$$

$$W_{(2r)}^5 = 2\eta\nu\gamma(1-\alpha)\xi^{r-1}[rW_A + (r-1)W_B + W_C]/\Lambda, \quad (23)$$

$$W_{(2r+1)}^6 = \eta^2\nu^2\gamma^2\xi^{r-1}[rW_A + (r-1)W_B + 2W_C]/\Lambda, \quad (24)$$

$$W^7 = 2\eta\nu(1-\gamma)W_C/\Lambda. \quad (25)$$

总的重量分布函数

$$W_{(n)} = \sum_{i=1}^7 W_{(n)}^i, \text{ 且有 } \sum_n W_{(n)} = 1,$$

各类分子的重量分布函数 $W^i = \sum_n W_{(n)}^i$, 且有 $\sum_{i=1}^7 W^i = 1$.

2 动力学问题

如前所述, 在 A_2-B_2-C 型缩聚体系中存在 7 种不同类型的分子, 记为 $P^l (l=1, 2, \dots, 7)$, 其相互间的反应速率不尽相同 (A, B 及 A, C 官能团间可反应, B, C 官能团间不反应, 同种官能团间均不反应), 记作 $K^{mn} (m, n \in l)$. 由官能团等活性假设, K^{mn} 与聚合度无关. 根据 P^l 间的反应规律, A_2-B_2-C 型缩聚过程可用下面的通式来表示

$$P_r^m + P_i^n \xrightleftharpoons[K_b]{K^{mn}} P_{r+i}^t \quad (m, n, t \in l), \quad (26)$$

$$P_i^u + P_{r-i}^v \xrightleftharpoons[K_b]{K^{uv}} P_r^m \quad (u, v \in l). \quad (27)$$

上两式表示 P_r^m 的 r 聚体的消长情况. K^{mn} , K^{uv} 和 K_b , K_b^1 分别为正和逆反应的反应速率常数. 为使问题简化, 暂不考虑逆反应, 即 $K_b = K_b^1 = 0$. 相应的动力学方程为

$$\frac{dP_r^m}{dt} = -K^{mn} F \alpha^{mn} P_r^m \sum_i P_i^n + K^{uv} F \alpha^{uv} \sum_{i < r} P_i^u P_{r-i}^v. \quad (28)$$

方程第一项表示 P_r^m 消耗, 第二项表示 P_r^m 的生成. F 是反应机理有关的因子. α^{mn} 为与分子类型 m, n 有关的反应基团浓度的相对值, 设 $\alpha_K^{mn} = K^{mn} \alpha^{mn}$. (28) 式包含了 7 个微分方程组, 下面仅列其中 $m=1$ 的情形,

$$\frac{dP_{2r}^1}{dt} = -FP_{2r}^1 [\alpha_K^{11} \sum_i P_{2i}^1 + \alpha_K^{12} \sum_i P_{2i-1}^2 + \alpha_K^{13} \sum_i P_{2r-1}^3 + \alpha_K^{14} \sum_i P_{2i+1}^4 +$$

$$\alpha_K^{15} \sum_i P_{2i}^5 + \alpha_K^{16} \sum_i P_{2i+1}^6 + \alpha_K^{17} P_7^7] + F \alpha_K^{11} \sum_{i < r} P_{2i}^1 P_{2(r-i)}^1 + F \alpha^{23} \sum_{i < r} P_{2i+1}^2 P_{2(r-i)-1}^3. \quad (29)$$

假设 A, B 及 A, C 官能团间的反应速率常数分别为 K_{AB} , K_{AC} , 则

$$\alpha_K^{11} = \alpha_K^{12} = \alpha_K^{13} = 2K_{AB}, \quad \alpha_K^{14} = \alpha_K^{15} = K_{AB}, \quad \alpha_K^{16} = 0, \quad \alpha_K^{17} = K_{AC}, \quad \alpha_K^{23} = 4K_{AB}.$$

上式改写为

$$\frac{dP_{2r}^1}{dt} = -K_{AB}FP_{2r}^1 \left[2 \sum_i P_{2i}^1 + 2 \sum_i P_{2i-1}^2 + 2 \sum_i P_{2i-1}^3 + \sum_i P_{2i+1}^4 + \sum_i P_{2i}^5 \right] - K_{AC}FP_{2r}^1 P_7^7 + K_{AB}F \sum_{i < r} P_{2i}^1 P_{2(r-i)}^1 + 4K_{AB}F \sum_{i < r} P_{2i+1}^2 P_{2(r-i)+1}^3. \quad (30)$$

上述微分方程组逐式相加, 可得

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_r P_{2r}^1}{dt} = & -2K_{AB}F \sum_r P_{2r}^1 \sum_r P_{2r}^1 - 2K_{AB}F \sum_r P_{2r}^1 \sum_r P_{2r-1}^2 - 2K_{AB}F \sum_r P_{2r}^1 \sum_r P_{2r-1}^3 - \\ & K_{AB}F \sum_r P_{2r}^1 \sum_r P_{2r+1}^4 - K_{AB}F \sum_r P_{2r}^1 \sum_r P_{2r}^5 - K_{AC}FP_7^7 \sum_r P_{2r}^1 + \\ & K_{AB}F \sum_r P_{2r}^1 \sum_r P_{2r}^1 + 4K_{AB}F \sum_r P_{2r-1}^2 \sum_r P_{2r-1}^3. \end{aligned} \quad (31)$$

简化后, 得

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_r P_{2r}^1}{dt} = & -K_{AB}F \left[\sum_r P_{2r}^1 + 2 \sum_r P_{2r-1}^2 + 2 \sum_r P_{2r-1}^3 + \sum_r P_{2r+1}^4 + \sum_r P_{2r}^5 \right] \sum_r P_{2r}^1 - \\ & K_{AC}FP_7^7 \sum_r P_{2r}^1 + 4K_{AB}F \sum_r P_{2r-1}^2 \sum_r P_{2r-1}^3. \end{aligned} \quad (32)$$

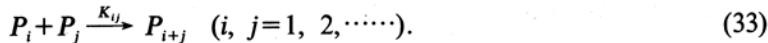
上式的物理意义是, P_{2r}^1 类分子总数的变化与其它类型分子数量的关系.

同理可求出其它 6 个方程组求和后的方程, 组成一个新的方程组. 求解这个方程组, 可得出分子量分布, 需要冗长的数学推导. 下面用 Monte Carlo 方法来解决动力学问题.

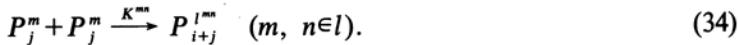
3 Monte Carlo 方法

反应动力学的 Monte Carlo 方法是假设分子事件的几率正比于宏观速率表达式中过程的速率^[7], 然后用随机方法选择反应步骤和时间间隔. 为此先确立 Monte Carlo 模型.

在线型缩聚反应中, i 聚体与 j 聚体反应生成新链



根据官能团等活性假设, 反应速率 K_{ij} 与 i, j 无关, 为一常数. 在 A₂-B₂-C 型缩聚体系中, 存在 7 种不同类型的分子, 如前所述的 P^l ($l=1, 2, \dots, 7$). 其相互间的反应速率不尽相同, 记作 K^{mn} ($m, n \in l$)



根据 P^l 间的反应规律 (A, B 及 A, C 官能团间可发生反应, B, C 官能团间不发生反

应, 同种官能团间均不反应), 设 $K = K_{AB}$, $\delta = K_{AC}/K_{AB}$, K^{mn} 及 l^{mn} 可写作

$$K^{mn} = \begin{bmatrix} K & K & K & K & K & 0 & \delta K \\ K & 0 & K & K & 0 & 0 & \delta K \\ K & K & 0 & 0 & K & 0 & 0 \\ K & K & 0 & 0 & K & 0 & 0 \\ K & 0 & K & K & 0 & 0 & \delta K \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \delta K & \delta K & 0 & 0 & \delta K & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (35)$$

$$l^{mn} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 4 \\ 2 & & 1 & 5 & & 5 \\ 3 & 1 & & & 4 & \\ 4 & 5 & & & 6 & \\ 5 & & 4 & 6 & & 6 \\ 4 & 5 & & & 6 & \end{bmatrix}. \quad (36)$$

假设上述缩聚反应在某时刻 i 聚体 P_i^m 及 j 聚体 P_j^n 的分子数各为 N_i^m 及 N_j^n , 则 P_i^m 与 P_j^n 发生反应生成 P_{i+j}^1 的概率为

$$P_{i+j}^1 = \frac{K^{mn} N_i^m N_j^n}{\sum_{i \leq j} \sum_{m \leq n} K^{mn} N_i^m N_j^n}. \quad (37)$$

根据 P_{i+j} 的概率特性, $\sum_{i \leq j} P_{i+j} = 1$.

初始时, $N_1^2 = N_A$, $N_1^3 = N_B$, $N_1^7 = N_C$, $N_1^1 = N_1^4 = N_1^5 = N_1^6 = 0$, $N_i^1 = 0$ ($i > 1$). 在计算机上产生若干个[0, 1] 上均匀分布的伪随机数, 若某一伪随机数 R 满足

$$\text{或 } \sum_{i \leq j}^{i+j-1} \sum_l^6 P_{i+j-1}^l \leq R < \sum_{i \leq j}^{i+j-1} \sum_l^6 P_{i+j-1}^l + P_{i+j}^1 \quad (\text{当 } l^{mn} = 6) \quad (38)$$

$$\sum_{i \leq j}^{i+j-1} \sum_l^6 P_{i+j-1}^l + \sum_l^1 P_{i+j}^l \leq R < \sum_{i \leq j}^{i+j-1} \sum_l^6 P_{i+j-1}^l + \sum_{i+j}^{i+1} P_{i+j}^l \quad (\text{当 } l^{mn} \leq 5), \quad (39)$$

则认为 P_i^m 与 P_j^n 间反应, 令

$$N_{i+j}^1 := N_{i+j}^1 + 1, \quad N_i^m := N_i^m - 1, \quad N_j^n := N_j^n - 1.$$

重复上述步骤, 获得体系中各类分子的数量分布及重量分布, 并求出反应程度 α , β , γ :

$$\alpha = 1 - \frac{N^1 + 2N^2 + N^5}{2N_A}, \quad (40)$$

$$\beta = 1 - \frac{N^1 + 2N^3 + N^4}{2N_B}, \quad (41)$$

$$\gamma = \frac{N^4 + N^5 + 2N^6}{N_C}. \quad (42)$$

计算机模拟程序由 C 语言编制, 其框图如下

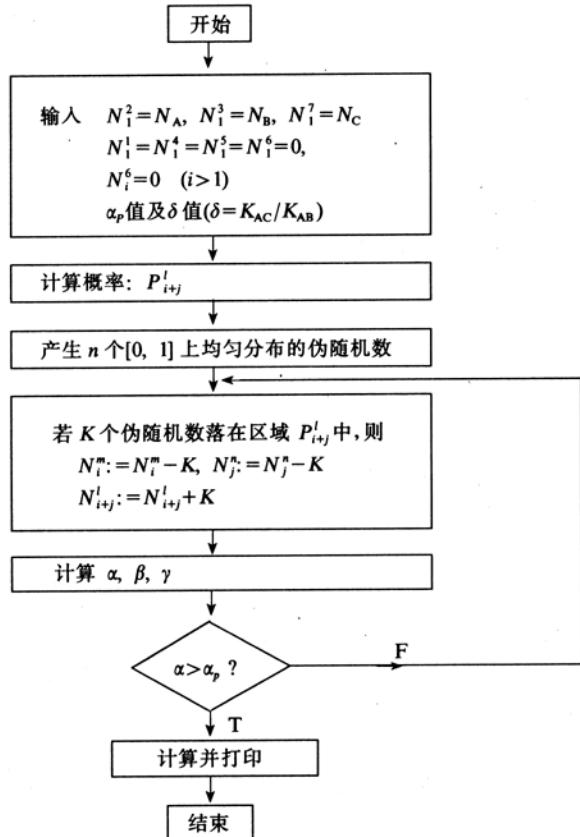


图 1 计算机模拟程序框图

4 结果与讨论

图 2~4 给出了不同条件下总的重量分布的计算结果及模拟结果。图 3 的模拟结果与图 2

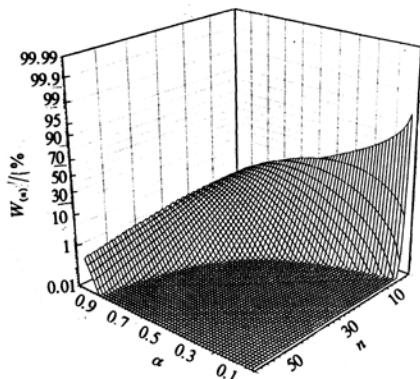


图 2 分子量分布的统计结果图

$$\delta=1$$

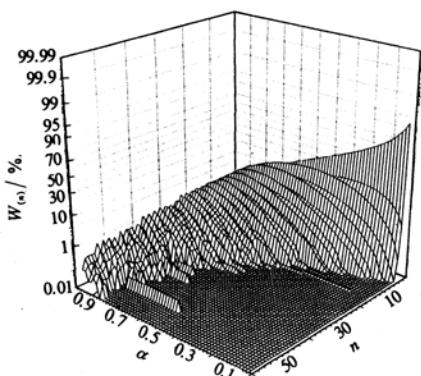


图 3 分子量分布的 Monte Carlo 模拟结果图

$$\delta=1$$

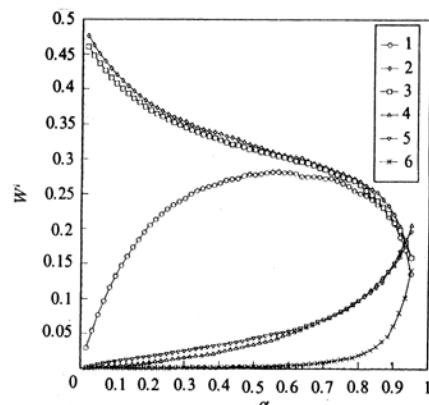
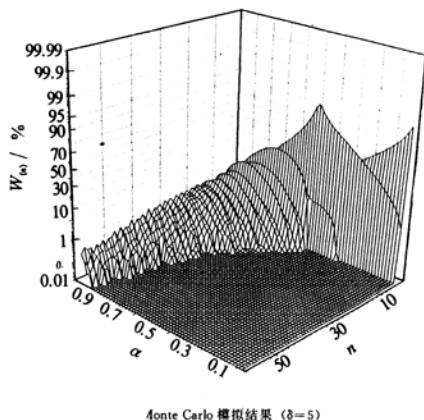


图4 分子量分布的 Monte Carlo 模拟结果图

 $\delta=5$

图5 反应过程中不同分子类型的消长的 Monte Carlo 模拟图

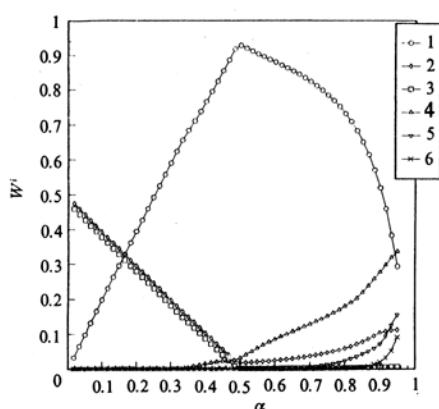
 $\delta=1, i=1 \sim 6$ 

图6 反应过程中不同分子类型的消长的 Monte Carlo 模拟图

 $\delta=5, i=1 \sim 6$

的计算结果相当吻合,说明本文建立的模型是适用的。同时可以发现,统计结果只有当 A_2 的反应程度 α 较大时才表现出奇偶性,而模拟结果的奇偶性较显著,认为是由于 Monte Carlo 模拟的初始单体分子数不是很大。图 4 给出了单官能团单体 C 活性较高时的反应情况。三维图可直观地表示出不同反应程度下总的分子量分布,以及不同聚合度的分子在体系中的消长。由图 4 可见,随着反应的进行,低聚合度分子减少。

图 5, 6 给出了各类不同的分子在反应过程中消长情况的模拟结果,表明 δ 值的不同所引起的反应动力学上的差别及各类分子的不同分布。值得注意的是当 α 达 95% 以上时, 第 6 类分子 P_{2r+1}^6 的比例仍然很低。

参 考 文 献

- Case L C. Molecular distributions in polycondensations involving unlike reactants, II. Linear distributions. *J Polym Sci*, 1958, 29: 455~495
- Mirabella Jr F M. Monte Carlo simulation of copolymerization and compositional inhomogeneity of copolymers: comparison to experimental data. *Polymer*, 1977, 18: 705~711
- 杨玉良, 孙猛, 戚念华等。线性缩聚反应产物分子量分布的 Monte Carlo 模拟。分子科学与化学研究, 1983, 1: 93~98
- 杨玉良, 孙猛, 戚念华等。缩聚产物分子量分布的 Monte Carlo 模拟。科学通报, 1986, 23(10): 1798~1801
- Flory P J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, N Y: Cornell University Press, 1953. 320
- 唐敖庆。高分子反应统计理论。北京:科学出版社, 1985. 1~13
- Kibby M R. Stochastic method for the simulation of biochemical systems on a digital computer. *Nature*, 1969, 222 (5190): 298~299