

关于单取代烯类聚合物中键接异构序列的研究*

胡孝东 颜德岳

(上海交通大学应用化学系)

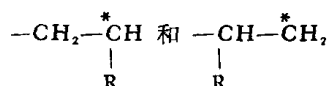
摘 要

本文研究了 α -取代烯类聚合反应的键接异构问题。通过严格求解动力学微分方程组,推导出聚合物的头-尾序列分布函数以及各种二元组和三元组浓度的表达式,并将这些结构参数与聚合条件及反应时间或单体转化率联系起来,因而可根据反应条件预测聚合物的微观结构。当反应时间足够长时,文中的公式可简化为前人用几率法得到的结果。

关键词: 键接异构, 序列分布, 链结构

一、引 言

在 α -取代烯烃的聚合反应中,有两种不同的活性中心:



因而在链增长反应中就可能四种键接方式,导致三种不同的微观结构,即头-尾序列,头-头加成和尾-尾键接。这种具有单体单元键接异构的聚合物,因其头-头或尾-尾结构含量的多寡而显示不同的物理性能^[1-4]。Meares 和 Koenig 曾用几率法研究了这种聚合物的微观结构,但因几率方法受到统计稳态假定的限制,只能给出二元组和三元组平衡浓度的表达式^[5,6]。作者曾用非稳态动力学方法研究了聚 α -烯烃的构型序列问题和聚双烯烃的链结构^[7-10]。本文应用同样的方法,通过严格求解动力学微分方程组,推导出头-尾序列分布函数和二元组及三元组浓度的表达式,并将这些结构参数与聚合条件及反应时间或单体转化率联系起来,因而可根据反应条件预测聚合物的微观结构,以便根据需要来控制聚合反应。有趣的是,当反应时间足够长时,文中的公式就可简化成 Meares 等报道的结果^[5]。

本文 1987 年 4 月 24 日收到,1988 年 5 月 16 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

二、动力学方程及其解

瞬时引发的离子型活性聚合反应如图 1 所示.

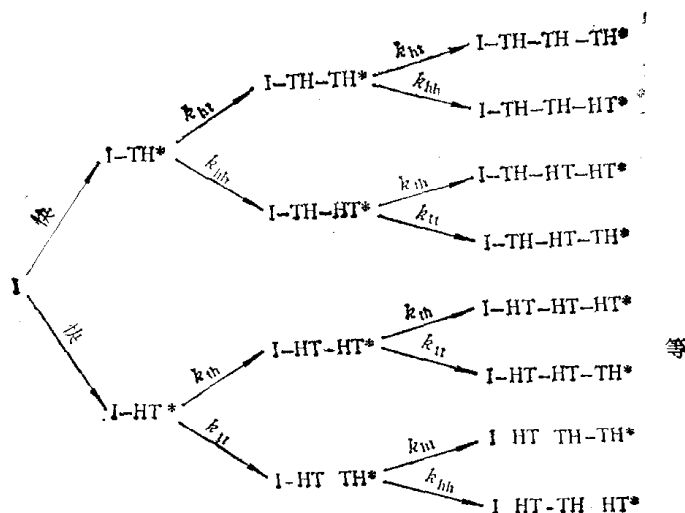


图 1 聚合反应图示

这里 I 代表引发剂分子, HT 代表单体, H 代表单体的头端, 即带取代基的末端; T 表示尾端. k_{ht} 是链增长反应速率常数, 下标 h 和 t 表示取代基在末端的活性链与单体的尾端键接; k_{th} , k_{hh} 和 k_{th} 具有类似的定义. 于是可以写出相应于上述反应方程的动力学微分方程组.

$$\frac{dP_0^*}{dt} = -(k_{ht} + k_{hh})P_0^*(HT), \quad (1)$$

$$\frac{dQ_0^*}{dt} = -(k_{th} + k_{tt})Q_0^*(HT), \quad (2)$$

$$\frac{dP_1^*}{dt} = k_{ht}(P_0^* + B^*)(HT) - (k_{ht} + k_{hh})P_1^*(HT), \quad (3)$$

$$\frac{dQ_1^*}{dt} = k_{th}(Q_0^* + D^*)(HT) - (k_{th} + k_{tt})Q_1^*(HT), \quad (4)$$

$$\frac{dP_n^*}{dt} = k_{ht}P_{n-1}^*(HT) - (k_{ht} + k_{hh})P_n^*(HT), \quad (5)$$

$$\frac{dQ_n^*}{dt} = k_{th}Q_{n-1}^*(HT) - (k_{th} + k_{tt})Q_n^*(HT), \quad (6)$$

$$\frac{dB^*}{dt} = k_{tt}\left(Q_0^* + D^* + \sum_{n=1}^{\infty} Q_n^*\right)(HT) - (k_{ht} + k_{hh})B^*(HT), \quad (7)$$

$$\frac{dD^*}{dt} = k_{hh}\left(P_0^* + B^* + \sum_{n=1}^{\infty} P_n^*\right)(HT) - (k_{th} + k_{tt})D^*(HT), \quad (8)$$

$$\frac{dP_n'}{dt} = k_{hh}P_n^*(HT), \quad (9)$$

$$\frac{dQ_n'}{dt} = k_{tt}Q_n^*(HT), \quad (10)$$

$$\frac{dB'}{dt} = (k_{ht} + k_{hh})B^*(HT), \quad (11)$$

$$\frac{dD'}{dt} = (k_{th} + k_{tt})D^*(HT), \quad (12)$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} P_n^*}{dt} = k_{ht}(P_0^* + B^*)(HT) - k_{hb}(HT) \sum_{n=1}^{\infty} P_n^*, \quad (13)$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} Q_n^*}{dt} = k_{th}(Q_0^* + D^*)(HT) - k_{tt}(HT) \sum_{n=1}^{\infty} Q_n^*, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(HT)}{dt} = & -(k_{ht} + k_{hb}) \left(P_0^* + B^* + \sum_{n=1}^{\infty} P_n^* \right) (HT) \\ & - (k_{th} + k_{tt}) \left(Q_0^* + D^* + \sum_{n=1}^{\infty} Q_n^* \right) (HT). \end{aligned} \quad (15)$$

反应初始条件为:

$$(HT)|_{t=0} = (HT)_0 - I_0; P_0^*|_{t=0} = rI_0; Q_0^*|_{t=0} = (1-r)I_0;$$

$$P_{n>1}^*|_{t=0} = 0; P'_{n>0}|_{t=0} = 0; Q_{n>1}^*|_{t=0} = 0; Q'_{n>0}|_{t=0} = 0,$$

这里 P_n^* 和 P'_n 分别代表具有 n 个头-尾键接的末端和非末端序列; Q_n^* 和 Q'_n 则分别表示具有 n 个尾-头键接的末端和非末端序列; B^* 和 B' 分别表示末端和非末端的尾-尾键接; 而 D^* 和 D' 则分别表示末端和非末端的头-头键接, (HT) 为单体的残余浓度。 I_0 和 $(HT)_0$ 分别是引发剂的浓度和单体的初始浓度; r 是常数。

利用变量变换公式

$$x = \int_0^t (HT) dt, \quad (16)$$

并根据反应体系的守恒条件:

$$P_0^* + Q_0^* + B^* + D^* + \sum_{n=1}^{\infty} P_n^* + \sum_{n=1}^{\infty} Q_n^* = I_0, \quad (17)$$

通过求解方程(7), (8), (13)和(14)所组成的微分方程组可以得到

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_n^* = k_{ht} I_0 \left(\frac{c}{K_1} + \alpha e^{-K_1 x} + \frac{r-c}{K_1 - K_3} e^{-K_3 x} \right), \quad (18)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} Q_n^* = k_{th} I_0 \left(\frac{1-c}{K_2} + \beta e^{-K_2 x} - \frac{r-c}{K_2 - K_3} e^{-K_3 x} \right), \quad (19)$$

$$B^* = k_{tt} I_0 \left[\frac{1-c}{K_1} - \left(\alpha + \frac{1}{K_1} \right) e^{-K_1 x} - \frac{r-c}{K_1 - K_3} e^{-K_3 x} \right], \quad (20)$$

$$D^* = k_{hb} I_0 \left[\frac{c}{K_2} - \left(\beta + \frac{1}{K_2} \right) e^{-K_2 x} + \frac{r-c}{K_2 - K_3} e^{-K_3 x} \right]. \quad (21)$$

这里

$$K_1 = k_{ht} + k_{hh}, \quad K_2 = k_{th} + k_{tt}, \quad K_3 = k_{tt} + k_{hh},$$

$$a = k_{ht}/K_1, \quad b = k_{th}/K_2, \quad c = k_{tt}/K_3,$$

$$\alpha = \frac{k_{tt} - rK_1}{K_1(K_1 - K_3)}, \quad \beta = \frac{k_{hh} - (1 - r)K_2}{K_2(K_2 - K_3)},$$

将上述公式代入相应的微分方程后, 不难求得

$$P_n^* = I_0 \left\{ (1 - a) c a^n \Gamma_{K_1 x}(n + 1) - \frac{k_{tt}(r - c)}{K_1(K_1 - K_3)} \left(\frac{k_{ht}}{K_1 - K_3} \right)^n e^{-K_3 x} \right. \\ \left. \cdot \Gamma_{(K_1 - K_3)x}(n + 1) + \frac{r(k_{ht}x)^n}{n!} e^{-K_1 x} \right\}, \quad (22)$$

这里 $\Gamma_{Kx}(n + 1)$ 为不完全 Gamma 函数

$$\Gamma_{Kx}(n + 1) = \frac{1}{n!} \int_0^x (Kx)^n e^{-Kx} d(Kx)$$

尾-头末端序列分布函数为:

$$Q_n^* = I_0 \left\{ (1 - b) c b^n \Gamma_{K_2 x}(n + 1) + \frac{k_{hh}(r - c)}{K_2(K_2 - K_3)} \left(\frac{k_{th}}{K_2 - K_3} \right)^n e^{-K_3 x} \right. \\ \left. \cdot \Gamma_{(K_2 - K_3)x}(n + 1) + (1 - r) \frac{(k_{th}x)^n}{n!} e^{-K_2 x} \right\}, \quad (23)$$

通过对方程(20), (21), (22) 和 (23)求积分, 给出了相应的非末端序列分布函数以及头-头和尾-尾键接浓度的表达式.

$$P'_n = I_0 k_{hh} \left\{ \frac{a^n}{K_1} \left[r(1 - c) - c(1 - a - c) + k_{hh}c \left(x - \frac{n}{K_1} \right) \right] \Gamma_{K_1 x}(n + 1) \right. \\ \left. + \frac{c(r - c)}{K_1 - K_3} \left(\frac{k_{ht}}{K_1 - K_3} \right)^n e^{-K_3 x} \Gamma_{(K_1 - K_3)x}(n + 1) + (1 - a)c \frac{k_{ht}^n x^{n+1}}{n!} e^{-K_1 x} \right\}, \quad (24)$$

$$Q'_n = I_0 k_{tt} \left\{ \frac{b^n}{K_2} \left[c(b - r) + (1 - c)^2 + k_{tt}c \left(x - \frac{n}{K_2} \right) \right] \Gamma_{K_2 x}(n + 1) \right. \\ \left. - \frac{(1 - c)(r - c)}{K_2 - K_3} \left(\frac{k_{th}}{K_2 - K_3} \right)^n e^{-K_3 x} \Gamma_{(K_2 - K_3)x}(n + 1) \right. \\ \left. + (1 - a)(1 - c) \frac{k_{th}^n x^{n+1}}{n!} e^{-K_2 x} \right\}, \quad (25)$$

$$B' = I_0 k_{tt} \left\{ (1 - c)x + \left(\alpha + \frac{1}{K_1} \right) (e^{-K_1 x} - 1) + \frac{K_1(r - c)}{K_3(K_1 - K_3)} (e^{-K_3 x} - 1) \right\}, \quad (26)$$

$$D' = I_0 k_{hh} \left\{ cx + \left(\beta + \frac{1}{K_2} \right) (e^{-K_2 x} - 1) - \frac{K_2(r - c)}{K_3(K_2 - K_3)} (e^{-K_3 x} - 1) \right\}, \quad (27)$$

总的头-尾和尾-头序列分布函数应是

$$P_n = P_n^* + P'_n, \quad (28)$$

$$Q_n = Q_n^* + Q'_n, \quad (29)$$

同理

$$B = B^* + B', \quad (30)$$

$$D = D^* + D'. \quad (31)$$

通过上述方程,我们可以较易地求得其它的微观结构参数。因为聚合物的链结构参数,如二元组和三元组浓度等,均与各级统计矩数有关,所以我们求得了总的头-尾和尾-头序列的统计矩数如下

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_n = k_{ht} I_0 \left[(1-a)cx + a\alpha(e^{-K_1x} - 1) + \frac{c(r-c)}{K_1 - K_3} (e^{-K_3x} - 1) \right], \quad (32)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} nP_n = k_{ht} I_0 \left[cx - \frac{r-c}{K_3} (e^{-K_3x} - 1) \right], \quad (33)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} Q_n = k_{th} I_0 \left[(1-b)(1-c)x + b\beta(e^{-K_1x} - 1) - \frac{(1-c)(r-c)}{K_2 - K_3} (e^{-K_3x} - 1) \right], \quad (34)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} nQ_n = k_{th} I_0 \left[(1-c)x + \frac{r-c}{K_3} (e^{-K_3x} - 1) \right]. \quad (35)$$

我们知道,用实验手段无法区别头-尾序列和尾-头序列,结构分析实验数据反映的是两者的加和效果。所以,理应将它们作为一种序列结构。假定 $f(H-T)$ 代表头-尾(即前述的头-尾与尾-头之和)二元组的数量分数, $f(H-H)$ 和 $f(T-T)$ 分别表示头-头和尾-尾二元组的数量分数,则根据上述统计矩数可求得

$$f(H-T) = \frac{[k_{th} + (k_{ht} - k_{th})c]K_2x - [k_{ht} - k_{th}](r-c)(e^{-K_3x} - 1)}{[K_2 + (K_1 - K_2)c]K_3x - (K_1 - K_2)(r-c)(e^{-K_3x} - 1)}, \quad (36)$$

$$f(H-H) = \frac{k_{hh}[cK_3x - (r-c)(e^{-K_3x} - 1)]}{[K_2 + (K_1 - K_2)c]K_3x - (K_1 - K_2)(r-c)(e^{-K_3x} - 1)}, \quad (37)$$

$$f(T-T) = \frac{k_{tt}[(1-c)K_2x + (r-c)(e^{-K_3x} - 1)]}{[K_2 + (K_1 - K_2)c]K_3x - (K_1 - K_2)(r-c)(e^{-K_3x} - 1)}. \quad (38)$$

同理,可得到四种不同结构的三元组的数量分数

$$f(H-TH-T) = \frac{C(H-TH-T)}{C(H-TH-T) + C(T-TH-T) + C(H-TH-H) + C(H-HT-T)}, \quad (39)$$

$$f(T-TH-T) = \frac{C(T-TH-T)}{C(H-TH-T) + C(T-TH-T) + C(H-TH-H) + C(H-HT-T)}, \quad (40)$$

$$f(H-TH-H) = \frac{C(H-TH-H)}{C(H-TH-T) + C(T-TH-T) + C(H-TH-H) + C(H-HT-T)}, \quad (41)$$

$$f(H-HT-T) = \frac{C(H-HT-T)}{C(H-TH-T) + C(T-TH-T) + C(H-TH-H) + C(H-HT-T)}, \quad (42)$$

其中

$$C(H-TH-T) = I_0 \left\{ [k_{ht}ac + k_{th}b(1-c)]x - k_{ht}a\alpha(e^{-K_1x} - 1) - k_{th}b\beta \cdot (e^{-K_2x} - 1) + \frac{r-c}{K_3} \left(\frac{k_{th}^2}{K_2 - K_3} - \frac{k_{ht}^2}{K_1 - K_3} \right) (e^{-K_3x} - 1) \right\}, \quad (43)$$

$$C(T\text{-}TH\text{-}T) = k_{tt}I_0 \left\{ (a+b)(1-c)x + a \left(\alpha + \frac{1}{K_1} \right) (e^{-K_1x} - 1) - b\beta(e^{-K_2x} - 1) + \frac{r-c}{K_3} \left(\frac{k_{ht}}{K_1 - K_3} + \frac{k_{th}}{K_2 - K_3} \right) (e^{-K_3x} - 1) \right\}, \quad (44)$$

$$C(H\text{-}TH\text{-}H) = k_{hh}I_0 \left\{ (a+b)cx - a\alpha(e^{-K_1x} - 1) + b \left(\beta + \frac{1}{K_2} \right) (e^{-K_2x} - 1) - \frac{r-c}{K_3} \left(\frac{k_{ht}}{K_1 - K_3} + \frac{k_{th}}{K_2 - K_3} \right) (e^{-K_3x} - 1) \right\}, \quad (45)$$

$$C(H\text{-}HT\text{-}T) = k_{hh}k_{tt}I_0 \left\{ \frac{2-a-b}{K_3} x + \frac{1}{K_1} \left(\alpha + \frac{1}{K_1} \right) (e^{-K_1x} - 1) + \frac{1}{K_2} \left(\beta + \frac{1}{K_2} \right) (e^{-K_2x} - 1) + \frac{(r-c)(K_1 - K_2)}{K_3(K_1 - K_3)(K_2 - K_3)} (e^{-K_3x} - 1) \right\}. \quad (46)$$

四元组及五元组的表达式也可由统计矩数求得,但其结果要复杂得多,由于篇幅所限,不在此赘述。

三、数值计算结果

由上述结果可知,所求得的微观结构参数均与参变量 x 有关。因此,有必要建立 x 值与反应条件的关系,由单体转化率的定义可得

$$y = \frac{(HT)_0 - (HT)}{(HT)_0} = \frac{I_0}{(HT)_0} \left\{ 1 + [cK_1 + (1-c)K_2]x + \frac{(K_1 - K_2)(r-c)}{K_3} (e^{-K_3x} - 1) \right\}, \quad (47)$$

式中 y 为单体转化率。

通过编排计算机程序,不难从单体转化率、引发剂和单体的初始浓度等反应条件来确定 x 值。这样我们就能够由反应条件来预测聚合物的微观结构。图 2 和图 3 分别反映了二元组和

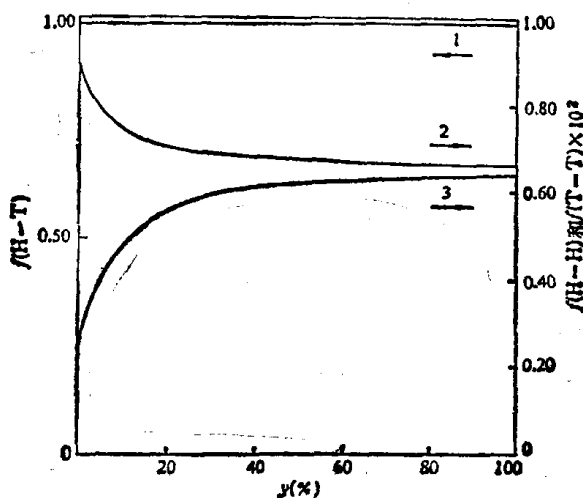


图 2 各种二元组的百分含量与聚合转化率的依赖关系

($k_{ht} = 200 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$; $k_{th} = 100 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$; $k_{hh} = k_{tt} = 2.0 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$; $I_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$; $r = 0.8$; $M_0 = 1.0 \text{ mol/L}$; 1— $f(H\text{-}T)$, 2— $f(H\text{-}H)$, 3— $f(T\text{-}T)$)

三元组的数量分数与单体转化率的依赖关系。由图可知,随着单体转化率的增加,头-头结构二元组的比例随之下降,尾-尾结构的比例则有所上升,在高转化率时,这两种二元组的比例十分相近,而头-尾结构二元组的比例自始至终保持不变。各种三元组的百分含量与转化率的依赖关系也显示出类似的规律。

图4的结果表明,头-尾序列的分布曲线亦因转化率的不同而异,随着转化率的增加,序列分布逐渐变宽。

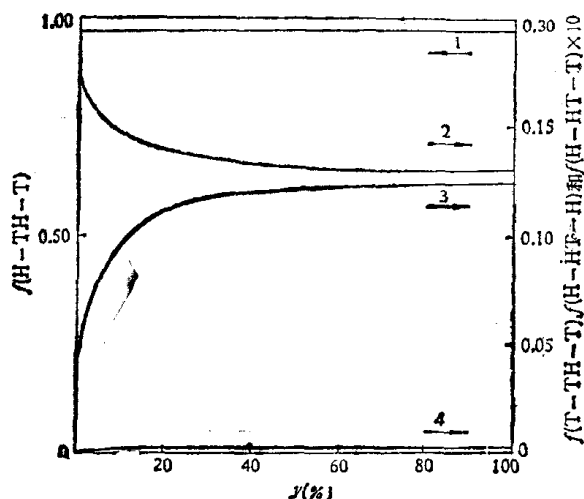


图3 各种三元组的百分含量与聚合转化率的依赖关系

(1—— $f(\text{H-TH-T})$, 2—— $f(\text{H-HT-H})$,
3—— $f(\text{T-TH-T})$, 4—— $f(\text{H-HT-T})$,
其余条件同图2)

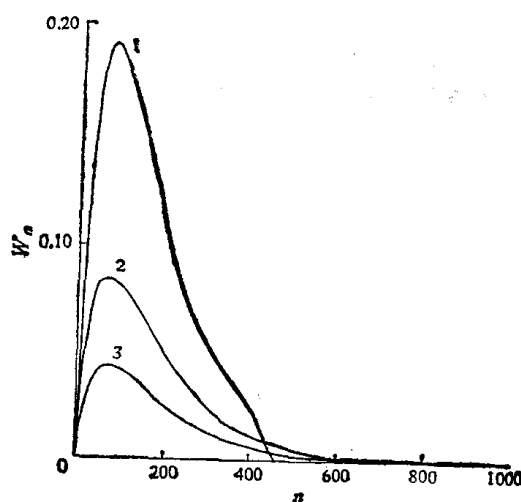


图4 头-尾序列的分布曲线

(1—— $y = 20\%$, 2—— $y = 80\%$, 3—— $y = 100\%$,
 $W_n = \frac{n(P_n + Q_n)}{\sum nP_n + \sum nQ_n + B + D}$; 其余条件同图2)

在 $x \rightarrow \infty$ 时求极限,方程(36)–(38)即可简化为几率方法所导出的结果^[6]。

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(\text{H-T}) = \frac{a + b - 2ab}{2 - a - b}, \quad (48)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(\text{H-H}) = \frac{(1-a)(1-b)}{2 - a - b}, \quad (49)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(\text{T-T}) = \frac{(1-a)(1-b)}{2 - a - b}. \quad (50)$$

同样对三元组分数有

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(\text{H-TH-T}) = \frac{a^2 + b^2 - ab(a+b)}{2 - a - b}, \quad (51)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(\text{T-TH-T}) = \frac{(a+b)(1-a)(1-b)}{2 - a - b}, \quad (52)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(\text{H-TH-H}) = \frac{(a+b)(1-a)(1-b)}{2 - a - b}, \quad (53)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(\text{H-HT-T}) = (1-a)(1-b). \quad (54)$$

这也证明,我们在前面推导的结果是合理的、正确的。虽然本文所考虑的反应机理是比较简单的,但由于链引发反应、链转移和链终止反应仅影响到聚合物分子链的始端和末端序列,而对一个长链高分子来说,这种影响是小到可以忽略的,因此,本文的结果具有普遍的意义。

参 考 文 献

- [1] Vogl, O., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 20(1979), 154.
- [2] Hiortberg, T. and Soerik, E., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 4(1984), 175.
- [3] Marchal, E., Benoit, H. and Vogl, O., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 16(1978), 949.
- [4] Inoue, H., Helbig, H. and Vogl, O., *Macromolecules*, 10(1977), 1331.
- [5] Meares, P., *Polymers: Structures and Bulk Properties*, Van Nostrand, London, 1956, Chapter 2.
- [6] Koenig J. L., *Chemical Microstructure of Polymer Chains*, John Wiley and Sons, New York, 1980, Chapter 9.
- [7] 颜德岳, 同济学报, 1981, 3: 7.
- [8] 颜德岳, 同济学报, 1982, 2: 111.
- [9] Yan, D. and Wang, Z., *J. Polym. Sci. B*, 24(1986), 2229.
- [10] Wang, Z. and Yan, D., *ibid.*, 24(1986), 2241.