

高分子反应统计理论

唐敖庆等著

科学出版社

3

高分子反应统计理论

唐教庆 等著

27

科学出版社

1985

内 容 简 介

高分子反应统计理论是研究高分子反应参数和某些结构参数间定量关系的有力工具。本书系统地介绍了我国在这一领域的科研成果，同时也对国际上类似的工作加以扼要的评述。

全书共分五章，分别讨论了高分子缩聚反应、交联反应、加聚反应、共聚反应和线型高分子的裂解反应。各章自成体系，可以单独阅读，在第一与第二章之间和第三与第四章之间的内容互有穿插，有较多的关联。

本书可供高等学校高分子专业的学生、研究生、教师以及科研人员参考。

高分子反应统计理论

唐敖庆 等 著

责任编辑 白明珠

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985 年 10 月 第 一 版	开本：850×1168 1/32
1985 年 10 月 第一次印刷	印张：14 5/8
印数：精 1—2,800	插页：精 2
平 1—2,500	字数：382,000

统一书号：13031·2961

本社书号：4031·13—4

定 价：布 脊 精 装 4.90 元
平 装 4.10 元

前 言

众所周知,除了诸如蛋白质等生物高分子以外,绝大多数的高分子化合物在其化学结构上有两个明显的特点。首先,高分子是由许多重复的基本单元(它们有时仅为一种,有时则为数种)所组成,其分子量一般在 10^4 — 10^6 之间。其次,高分子系综内各个成员之间存在着与其生成机理密切相关的特定分布。由于有上述特点,因此在研究高分子问题时,统计方法是一个有力的工具。

1930 年,当高分子的概念刚刚为多数科学家所接受时, Kuhn 就首次用统计方法研究了一个无限长的链状高分子的无规裂解问题,得到了裂解产物的所谓“最可几分布”。典型的缩聚物尼龙 66 在 1935 年研制成功。仅在一年之后, Flory 就用统计方法研究了简单缩聚反应产物的分布,得到了和 Kuhn 相一致的结果。稍晚一些时期, James, Guth 以及 Wall 又采用无规行走统计模型研究了橡胶的弹性理论。自从三十年代以来,伴随着高分子工业的发展,高分子统计理论也获得了很大的进展。早期的工作已总结在 Flory 1953 年出版的《聚合物化学原理》(P. J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press) 一书中。此书至今仍有其重要的参考价值。1975 年, Flory 由于在高分子统计理论方面的贡献而荣获诺贝尔化学奖。

吉林大学自五十年代中期开始进行高分子反应统计理论的研究工作,旨在通过统计分析把高分子反应参数和某些高分子结构参数定量地联系起来。至 1966 年,我们对加聚、共聚、缩聚、交联和裂解等几个主要的高分子反应类型均开展了工作,取得了较为有意义的成果。1966 至 1976 年间,由于客观原因,我们被迫停止了此项研究工作。1976 年以后,在原有的基础上恢复了工作,又取得了一些成果。在最近的工作中,所用的方法虽然在六十年代

已基本奠定,但是也有变化,主要是在方法上进一步简化。至于在研究对象上则有所扩大,其中涉及某些近年来新出现的和在生产上有重要意义的品种。另外,在研究深度上也有一定的提高。

本书共分五章,其内容以我们自己的工作为重点,同时也对国际上类似的工作加以扼要的评述。各章自成体系,可以单独阅读,在第一与第二章之间和第三与第四章之间的内容互有穿插,有较多的关联。

第一章论述了缩聚反应和凝胶化问题。首先,从简单的线型缩聚反应入手,分别用动力学和概率方法导出了产物的分布函数,并证明了两者的结果是一致的。其次,主要用概率方法讨论了非线型缩聚物的分子量分布和平均分子量,其中除 A_n 型和 A_n-B_n 型以外,其余的分布函数在国外很少报道。我们曾用非常简单的方法处理了许多种类型的凝胶化问题,但只列举了几种在生产上较为重要的类型。另外,有关凝胶化区域的讨论是具有我国特色的工作。

第二章结合辐射和化学交联两种类型,系统地阐述了交联长链分子以及非线型缩聚物和共聚物的凝胶点前后的平均性质与交联参数的定量关系。特别是对凝胶点以后的溶胶凝胶两相分配、交联结构的表征和交联度的评价方法作了较为详细的讨论。鉴于实际的交联体系未必都能满足理想的无规交联模型,所以还适当地讨论了分子内交联和不等活性效应的问题。另外,对高分子样品在高能射线作用下出现交联和裂解反应并存的情况也加以评述。

第三章主要讨论了加聚反应的三个基本过程,即引发、增长和终止(转移过程可视为引发与终止的加和)等过程的概率函数。从三个概率函数出发,可以直接写出非稳态加聚产物的分子量分布函数。由于概率分析是基于明确的动力学模型的,因而不难证明有关的分布函数恰好是相应的微观动力学方程组的解。我们称这种方法为用概率论解动力学方程。借助于这种方法,我们顺利地处理了多种较为复杂的加聚反应体系。

第四章主要分析并评述了现行共聚理论的四个基本假定,即动力学稳态、统计稳态、末端效应和单体浓度保持不变(低转化率)。我们仍用动力学模型和概率论相结合的方法,得到了不引入假定的严格的链段分布和分子量分布函数。考虑到共聚物的性质在许多情况下同时依赖于上述两种分布,我们还导出了将两种分布结合在一起的分布函数。

在上述几章中,我们都是力图从理论上将反应机理与结构参数联系起来,以期为高分子的分子设计提供必要的理论依据。

第五章为裂解问题。Nanda 曾用数论方法严格地处理了高分子的裂解问题。我们吸取了 Nanda 方法的合理内核,并结合统计方法处理了无规裂解、超声裂解、解聚与无规裂解并存、弱点裂解等主要裂解过程。我们的方法的特点是先处理一个高分子的裂解,然后在此基础上处理起始为任意分布的高分子体系。这种方法比较简单且易于推广到较为复杂的体系。

近年来,虽然有关某一类高分子反应的统计理论的著作问世不少,但是全面系统地论述高分子反应统计理论的专著并不多。其中, Peebles 所著的《高聚物的分子量分布》一书(J. H. Peebles Jr., "Molecular Weight Distributions in Polymers", John Wiley, 1971)虽然较为全面地叙述了聚合反应统计理论,但是,这是一部类似文献总结性质的著作,全书不仅未能用统一的思想贯穿起来,而且只限于分子量分布的讨论。有鉴于此,1978年,我们的研究小组对在1966年已基本完成的本书初稿进行了认真的修改,修订稿在同年获得全国科学技术大会奖。近两三年来,结合我们工作中新的成果和国际上新的进展,又对修订稿进行了多次修改和补充。

本书由汤心颐(第一章)、陈欣方(第二章)、沈家聪(第三、四章)和颜德岳(第五章)四位同志整理定稿,在撰写初稿时,王霞瑜、王逢利同志参加了部分工作。在定稿过程中,郑福安、杨梅林同志做了部分整理工作。

在著述本书时,我们虽然做了很大的努力,但是由于水平所

限，难免有不妥甚至错误之处。衷心地希望广大读者不吝赐教并共同为高分子反应统计理论的发展做出贡献。

唐教庆

1983年3月于长春

目 录

第一章 缩聚反应	1
§ 1-1 线型缩聚物的分子量分布	1
1. AB 型缩聚反应	1
2. A_2-B_2 型缩聚反应	7
3. $A_2-B(B')$ 型缩聚反应	13
§ 1-2 非线型缩聚物的分子量分布	20
1. A_a 型缩聚物	20
2. A_a-B_b 型缩聚物	24
3. $A_{a_1}, A_{a_2}, \dots, A_{a_s}-B_b$ 型缩聚物	29
4. $A_a-B_b-C_c$ 型缩聚物	32
5. $A_a-B_bC_c$ 型缩聚物	35
6. 星形聚合物	39
§ 1-3 凝胶化理论	43
1. A_a-B_b 型反应	43
2. $A_a-B_b-C_c$ 型反应	49
3. $A_a-B_bC_c$ 型反应	53
4. $A_a-B_b(B')_b$ 型反应	55
5. A_aB_b 型反应	63
6. 内环化问题	65
参考文献	66
第二章 交联反应	69
§ 2-1 引言	69
§ 2-2 辐射交联	70
1. 交联结构参数和交联模型	71
2. 凝胶点以前平均分子量的变化	73
3. 凝胶化条件	80
4. 溶胶凝胶分配理论	85

5. 凝胶点后溶胶分子的平均分子量	95
6. 分子内交联的影响	97
7. 交联和断链同时产生的情况	101
§2-3 化学交联	112
1. 凝胶点以前的平均分子量	113
2. 凝胶点后交联产物的性质	124
3. 分子内环化的影响	141
4. 反应活性的影响	145
参考文献	153
第三章 加聚反应	157
§ 3-1 分子量分布函数与宏观动力学方程	157
1. 加聚反应机理	157
2. 分子量分布函数	158
3. 分子量分布的图形分析	162
4. 分布参数	167
5. 动力学的验证	172
§ 3-2 活性聚合反应	173
1. 瞬间全部引发的体系	173
2. 不断引发的体系	177
3. 双活性中心体系	181
4. 多活性中心的体系	191
§ 3-3 具有单基终止的加聚反应	200
1. 具有单体终止的加聚反应	201
2. 具有单体链转移的加聚反应	214
3. 多活性中心的具有单基终止的加聚反应	225
§ 3-4 自由基加聚反应	233
1. 反应机理与分子量分布	233
2. 引发剂引发的加聚反应	237
3. 其它引发方式的加聚反应	246
4. 关于稳态假定的讨论	251
5. 增长参数很大时的分布函数	258
§3-5 几种特殊类型的加聚反应的动力学与分子量分布	

函数·····	260
1. 具有两种中心,两种增长的加聚反应·····	260
2. 加成缩聚反应·····	268
3. 固相高分子反应·····	279
§ 3-6 分子量分布函数的讨论·····	286
1. 分子量分布函数的数值计算·····	286
2. 分布函数与反应机理·····	290
参考文献·····	291
第四章 共聚反应 ·····	293
§ 4-1 组分方程和多链节效应·····	294
1. 共聚物的组分方程·····	294
2. 次邻位效应·····	298
3. 三链节效应·····	300
4. 多链节效应·····	302
§ 4-2 共聚物的链段分布·····	306
1. 链段分布函数·····	306
2. 多链节效应及其判别方法·····	314
3. 低分子共聚物的链段分布·····	318
4. 三元和多元共聚物的链段分布·····	325
5. 链段分布的非稳态理论·····	329
§ 4-3 定向聚合物的序列分布·····	336
1. Bernoulli 构型·····	336
2. 一级 Markov 构型·····	342
3. 构型序列形成过程的判别·····	348
§ 4-4 共聚物的分子量分布函数·····	351
1. 共聚物分子量分布函数·····	351
2. 以多元组浓度表征的分子量分布函数·····	354
3. 嵌段共聚物的分子量分布·····	362
参考文献·····	364
第五章 线型高分子的裂解反应 ·····	366
§ 5-1 一般讨论·····	367
§ 5-2 无规裂解反应·····	375

1. 一个高分子的无规裂解	376
2. 大量高分子的无规裂解	377
3. 无规裂解对高聚物分子量分布的影响	379
4. 断键数的分配	389
5. 动力学问题	394
§ 5-3 超声裂解反应	396
1. 一个高分子的超声裂解	397
2. 大量高分子的超声裂解	400
3. 超声裂解对高聚物分子量分布的影响	404
4. 动力学问题	407
§ 5-4 解聚和无规裂解相结合	410
1. 一个高分子时的情况	411
2. 大量高分子时的情况	414
3. 反应过程中高聚物分子量分布的变化	416
4. 动力学问题	419
§ 5-5 弱点裂解反应	419
1. 一个高分子的弱点裂解	420
2. 大量高聚物的弱点裂解	421
3. 动力学问题	425
参考文献	426
附录 A	429
A-1 Flory 分布的统计矩数和 AB 型缩聚物的平均分子量	429
A-2 A_n 型缩聚物分布的统计矩数及其平均分子量	430
A-3 A_n-B_n 型缩聚物分布的统计矩数	432
A-4 星形聚合物分布的统计矩数和平均聚合度	437
附录 B	441
B-1 Poisson 分布转化为 Gauss 分布	441
B-2 Gauss 分布的统计矩数	441
B-3 Poisson 分布的统计矩数	442
B-4 不完全 Γ 函数转换为级数形式	443

B-5	Poisson 函数求和	443
B-6	一些常用多重求和公式	443
附录 C		447
C-1	一个高分子无规裂解生成函数的展开	447
C-2	关于大量高分子无规裂解方式总数的推导	447
C-3	在大量高分子无规裂解的所有方式中形成 i 聚体 的总数	447
C-4	大量高分子无规裂解产物的二级统计矩数	448
C-5	图 5-4 中分子量分布曲线极大值的确定	448
C-6	无规裂解中断键数的最可几分布	449
C-7	超声裂解中的最可几断裂次数	450
C-8	超声裂解产物的分子累积数和链节累积数	450
C-9	关于解聚与无规裂解相结合的总断裂方式数的近 似解	451
符号表		453

第一章 缩聚反应

近五十年来，合成高分子材料的广泛应用和在分子水平上深入地研究天然高分子的运动规律促使高分子科学迅速发展。结构和性能的关系是高分子科学的重要组成部分，而在初级结构中则侧重于研究高分子的平均分子量和分子量分布，因为这两个结构参量直接影响高分子的加工和使用性能。

本章将讨论缩聚物的平均分子量和分子量分布以及与之有关的凝胶化问题。缩聚反应是合成高分子的重要方法之一。但是，缩聚反应涉及各式各样的不同结构的单体和不同的反应机理，因而在目前甚至还没有一个完整的为大家都满意的分类方案。我们为了讨论问题时方便，从链结构上将其分为线型缩聚和非线型缩聚两大类。当然，从动力学的角度来看，缩聚反应还含有一个动力学参数的简单反应与含有两个或两个以上动力学参数的复杂反应的区别。本章将大体上按照上述的分类方法，同时也注意其动力学特点来进行讨论。

§ 1-1 线型缩聚物的分子量分布

双官能团的单体通过缩聚反应得到线型产物。这些单体有羧基型、二元醇和二元酸型、二元醇和酸酐型等，它们分别用 AB ， A_2-B_2 ， $A_2-B(B')$ 来表示。至于这些符号的意义将在下面再具体地给以解释。Flory 曾经研究了前两种类型的缩聚反应^[1]。把三类反应统一起来加以讨论的报道则很少看到。

1. AB 型缩聚反应

AB 相当于羧基酸、氨基酸、4-氯-4'-羟基二苯砜等类型的单体， A 和 B 分别代表两种不同的官能团，它们可以相互作用并转化

为高分子。这是一类最简单的缩聚反应，其分子量分布可以用概率方法或动力学方法求得。

(1) 概率方法求分布函数

概率方法所用的基本假定有二：第一，A基或B基的反应活性不随着链长的增长而改变；第二，A基和B基只进行分子间的增长反应，而不进行分子内环化或其它副反应。关于第一点假定，近年来有不少修正性的工作^[2-4]，但尚未达到为多数人共同接受的阶段。一般说来，除了那些共轭效应较强的单体以外，活性相同的假定已由模型化合物实验验证，大体上是适宜的。至于第二点假定，在线型缩聚中，排除内环化反应，一般也认为是可以成立的。

设起始的单体分子数为 N_0 ，反应 t 秒后的高分子数为 N ，则A基(或B基)的反应程度(p)定义为

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (1-1)$$

由于每一高分子有一个未反应的A基，因而在上式中， $N_0 - N$ 表示已经反应的A基数，而 N_0 则为起始的总A基数。由此可见， p 具有生成AB键的概率的含义。

以羟基酸(HORCOOH)为例，它的 n 聚物如下式所示：



在上式中有 $n-1$ 个酯键(AB键)，未反应的羟基(A基)和羧基(B基)各一个。如果从体系内任选一个 n 聚物，由其未反应的羟基算起(上式中标有箭头的部位)，则生成 $n-1$ 个酯键的概率为 p^{n-1} ，一个末端羧基不反应的概率为 $1-p$ 。因此，生成这个 n 聚物的概率为 $p^{n-1}(1-p)$ 。由于体系内未反应的总羟基数为 $N_0(1-p)$ ，体系内 n 聚物的总数 P_n 为

$$P_n = N_0(1-p)p^{n-1}(1-p) = N_0p^{n-1}(1-p)^2 \quad (1-2)$$

如果从任意一个羟基(反应了的或未反应的)算起，(1-2)式也可以这样理解， p^{n-1} 表示生成 $n-1$ 个酯键的概率， $(1-p)^2$ 表示两个末端不反应的概率，而 N_0 则表示体系内的总羟基数(反应了

的和未反应的羟基之和)。

(1-2)式最初由 Flory 用概率的方法得到^[5], 常称为 Flory 分布。虽然近年来有人对这个分布提出修正意见^[6,7], 但是 Flory 分布的形式简单而且大体上与实验相符, 所以仍然广泛地为人们所应用。

AB 型缩聚在反应开始不久, p 即可达到较大的数值, 因而它的分布是较宽的。用不同的 p 值代入(1-2)式内, 得到的分子量数量分布曲线如下图所示。

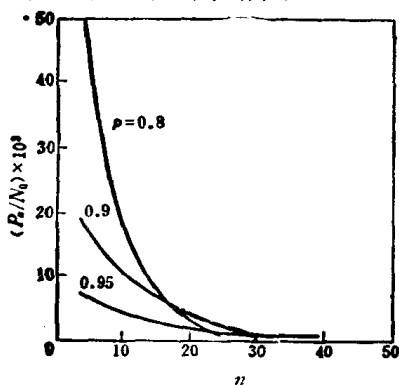


图 1-1 AB 型缩聚物分子量数量分布曲线

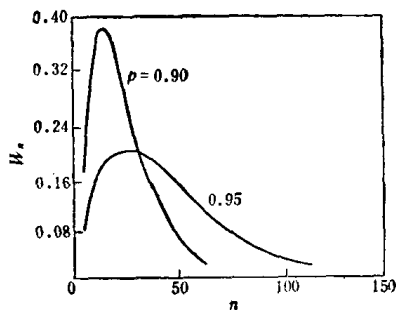


图 1-2 AB 型缩聚物的分子量重量分布曲线

从图中可以看出两个特点: 第一, 反应程度愈大, 分布愈宽; 第二, 曲线没有极值, 在体系内单体的数目最多, 高聚物的分子数随着聚合度的增加而减少。

(1-2)式是数量分布函数。设 W_n 为 n -聚物的重量分数, 则

$$W_n = nP_n/N_0 \quad (1-3)$$

上式忽略了末端基对重量的贡献, 除了单体分子量非常小的情况外, 一般说来, 其误差是不大的。将(1-3)式代入(1-2)式, 则得到 AB 型缩聚物的重量分布函数

$$W_n = np^{n-1}(1-p)^2 \quad (1-4)$$

用不同的 p 值代入上式, 以 W_n 对 n 作图, 如图 1-2 所示。这一组曲线也是随着 p 值的增大而变宽, 不同于图 1-1 之处是每条曲线都出现一个极值。

Flory 分布具有下述性质(证明见附录 A-1), 即

$$\sum_n P_n = N_0(1 - p) = N \quad (1-5)$$

$$\sum_n nP_n = N_0 \quad (1-6)$$

(1-5) 式表示体系内总分子数为 $N_0(1 - p)$ 个, (1-6) 式表示体系内的总链节数等于起始的总单体数。这是合理的, 也是任何一种分布函数所必备的性质。

有了分布函数后, 不难通过下式计算 AB 型缩聚物的平均分子量

$$\langle M \rangle_n = \frac{m \sum_n nP_n}{\sum_n P_n} \quad (1-7)$$

$$\langle M \rangle_w = \frac{m \sum_n n^2 P_n}{\sum_n nP_n} \quad (1-8)$$

$$\langle M \rangle_z = \frac{m \sum_n n^3 P_n}{\sum_n n^2 P_n} \quad (1-9)$$

式中 $\langle M \rangle_n$, $\langle M \rangle_w$ 和 $\langle M \rangle_z$ 分别代表数均、重均和 z 均分子量, m 代表单体缩聚失去一小分子后残余链节的质量。(1-7)–(1-9) 式忽略了末端对分子量的贡献, 当聚合度很大时, 其误差是很小的。

将 (1-2) 式代入 (1-7)–(1-9) 式, 可得(证明见附录 A-1)

$$\langle M \rangle_n = \frac{m}{1 - p} \quad (1-10)$$

$$\langle M \rangle_w = \frac{m(1 + p)}{1 - p} \quad (1-11)$$

$$\langle M \rangle_z = \frac{m(1 + 4p + p^2)}{1 - p^2} \quad (1-12)$$

由以上各式可得

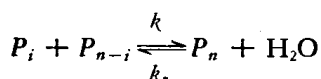
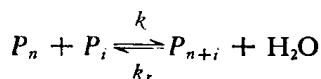
$$\langle M \rangle_n : \langle M \rangle_w : \langle M \rangle_z = 1 : 1 + p : \frac{1 + 4p + p^2}{1 + p}$$

当反应趋于完成时,则得

$$\langle M \rangle_n : \langle M \rangle_w : \langle M \rangle_z = 1 : 2 : 3$$

(2) 动力学问题^[8]

除了用概率方法外,用动力学方法同样也可以得到分布函数。AB 型缩聚过程可以用下面的通式来表示



上面的化学反应方程表示 n 聚物的消长情况。在仍用概率方法的假定的条件下,设 k 和 k_r 分别表示正和逆反应的反应速率常数。为了使问题简化,暂不考虑逆反应,即 $k_r = 0$,相对应的动力学方程组为

$$\frac{dP_n}{dt} = kF \sum_{i=1}^{n-1} P_i P_{n-i} - 2kFP_n \sum_{i=1}^{\infty} P_i$$

$$(n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-13)$$

在上式中,方程右边的第一项表示 P_n 的生成,第二项表示 P_n 的消耗。在本章以后所有的动力学分析中都是以官能团作为反应单位的,因此在第二项的反应速率常数 k 的前面要乘以 2,其物理意义是指 P_n 的 A 基和 B 基各有一次反应的机会。对于上式左边的第一项也应乘以 2,但是在求和号内相同的项出现了两次,在乘以 $\frac{1}{2}$

之后,2 被消掉了。另外,上式中的 F 是和反应机理有关的因子。例如,对于聚酯化反应而言,当有外酸催化时, F 可视为常数。

将上述微分方程组逐式相加,则得

$$\frac{d \sum_n P_n}{dt} = -kF \left[\sum_n P_n \right]^2 \quad (1-14)$$