

中国科学院 高分子学术会议会刊

高分子物理化学和物理研究工作报告会

1961

科学出版社

54.57083
154
=1961
02

中国科学院 高分子学术会议会刊

—高分子物理化学和物理研究工作报告会—

1961年8月, 长春

科学出版社

1963

內 容 簡 介

本书收載了 1961 年 8 月在长春举行的中国科学院高分子学术會議上宣讀的大部分論文及报告,內容分为两部分:第一部分为反映国内外高分子物理和物理化学方面最新学术研究成果和动态的綜述性論文(共 13 篇);第二部分为包括聚合机理、高聚物的改性、高聚物的結構、高聚物的溶液性質、高聚物的物理性質等方面的研究論文、簡报和摘要(共 71 篇)。凡已在中文期刊上发表过的文章,仅在目录中列出,全文从略。

中国科学院高分子学术会议会刊

—高分子物理化学和物理研究工作报告会—

1961

中国科学院高分子学术會議大会秘书处編輯

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1963 年 7 月第 一 版	书号: 2758 字数: 785,000
1963 年 7 月第一次印刷	开本: 787×1092 1/16
(京) 0001—2,600	印张: 33 3/4 插頁: 3

定价: 5.60 元

前 言

中国科学院于 1961 年 8 月 21 日至 29 日在长春召开了高分子学术會議——高分子物理化学和物理研究工作报告会。参加会议的有科学研究机构、高等学校和产业部門等約 40 个单位正式代表 120 名,列席代表 130 名,国家科学技术委员会、中国科学院数理化学部和科学出版社也派了代表参加。會議主要是宣讀論文,交流經驗,并充分貫徹党的百家爭鳴政策的精神展开了学术討論,同时还根据中央提出的“調整、巩固、充实、提高”的方針,初步討論了今后二、三年內高分子物理化学、物理領域內要注意开展的主要方向。

这次會議共宣讀了論文和报告 100 篇(綜合性报告 14 篇,論文和簡报 86 篇),数量較前两次高分子学术會議(1954 和 1959)有很大程度的增长,显示了我国高分子科学的迅速发展。为了更广泛地交流經驗,今将所宣讀的大部分論文,以全文或摘要、簡报的形式印成会刊发表,以供有关方面参考。这本会刊內容分两部分,第一部分为綜述性报告,第二部分为論文、論文摘要、簡报。

zk598/15

目 录

第一部分 綜述性报告

加聚反应动力学的統計理論·····	唐敖庆 (3)
定向聚合的反应机理·····	歐陽均 (25)
高分子固体反应的特征·····	錢保功 (51)
高聚物的机械降解·····	徐 僖 (65)
紅外光譜在 高分子研究中的若干应用·····	朱晉鋈 (68)
高聚物結晶研究的进展·····	徐端夫 (80)
高聚物的取向态·····	鄧禮儒 (81)
高分子溶液性質研究的进展 I. 第二維利系数 ·····	錢人元 (97)
高分子溶液性質研究的进展 II. Maron 的溶液理論 ·····	錢人元, 余世誠 (104)
高分子溶液性質研究的进展 III. “单分散”試样 ·····	余世誠 (111)
高分子溶液性質研究的进展 IV. 螺旋-綫团轉变 ·····	施良和 (114)
硫化橡胶的化学应力松弛·····	吳人潔 (121)
高聚物的填充料問題·····	吳世康 (132)

第二部分 論文、論文摘要、簡报

一、聚 合 机 理

2-甲基-5-乙基吡啶和丁二烯在乳液共聚合中的竞聚率·····	李斌才, 吳蘭国 (151)
丁吡橡胶季銨盐化交联的机理 ·····	李斌才, 李玉良, 吳蘭国 (157)
活性高聚物的分子量分布与动力学問題 ·····	唐敖庆, 沈家驥 (163)
环氧树脂与有机胺反应动力学的研究 ·····	宋名实, 唐敖庆 (173)
在有鈦的卤化物存在时丁二烯的輻射聚合 ·····	王佛松, 廖玉珍 (190)
氧化还原系統引发聚合(摘要)·····	陸强敏 (195)
丙烯醛的聚合反应——以碳酸鉀为催化剂的阴离子型聚合反应(摘要)·····	徐 僖, 張崇立, 汪錫峯, 徐爱德 (198)

二、高聚物的改性

聚丙烯腈在空气中热处理产物的結構研究·····	唐明道 (200)
聚丙烯腈热处理的反应机理(摘要)·····	吳学周, 朱晉鋈, 林祖綸 (208)
聚丙烯腈的改性处理 II. 在低真空及氨气氛下的热处理 ·····	李仍元, 錢保功 (213)
聚丙烯腈的改性处理 IIIa. 大共軛結構 ·····	姜炳政, 錢保功 (226)
聚丙烯腈的改性处理 IIIb. 磁电性能 ·····	姜炳政, 錢保功 (233)
聚丙烯腈的改性处理 IVa. 产物的导电性能 ·····	楊文襄, 錢保功 (241)

• v •

聚丙烯腈的改性处理 IVb. 产物的温差电动势	楊文襄, 錢保功(250)
聚丙烯腈的改性处理 V. 聚丙烯腈的硫脫氫反应	陸大勳, 洪 維(255)
聚丙烯腈的热裂机理(簡报)	刘学恕, 岳国粹(266)
聚丙烯腈热处理产物的电性能	楊始堃, 鄧雲祥, 王海華, 潘正堯, 葉兰欣, 吳尙才, 林尙安(269)
聚丙烯腈热轉換物的半导体性質的研究	楊華惠, 黃美純, 賴伍江(272)
聚丙烯腈热处理产物的交直流电学性質(簡报)	章 欽, 陈寿義(278)
“聚氧”的制备及其結構的初步探討	吳學周, 朱晉錫, 何述潔(280)
配位高分子 I. 双-(8-羥基喹啉)衍生物配位高分子的合成及其耐热和导电性能的研究	曾堯謀, 余淑文, 徐仁賢(286)
聚丙烯腈的 γ 輻照效应(簡报)	林念芸, 蔣耀忠, 呂繩青(296)
烷烴聚合物輻照效应的研究 I. γ 射綫对聚乙烯輻照效应的初步探討	刘克靜, 胡桂賢, 許淑貞, 席与清, 浦志英(297)
烷烴聚合物輻照效应的研究 II. 聚乙烯輻射氧化的初步探討	許淑貞, 胡桂賢, 刘克靜(304)
聚乙烯的輻射效应 I. γ 射綫輻射后聚乙烯和聚丙烯的 X 射綫結構分析	何 毅, 刘祖欽(308)
聚乙烯的輻射效应 II. 聚乙烯在 Co^{60} γ 射綫輻射下热机械性能的研究	王克强, 桂祖桐, 張世玉(314)
聚乙烯的輻射效应 III. 聚乙烯聚丙烯經 γ 射綫輻射后的溶解度測定	桂祖桐, 王克强(321)
聚乙烯的紫外光光敏交联 II. 以二苯甲酮作为光敏剂时的反应机理	梁映秋, 王霞瑜, 范垂昌, 姜炳政, 錢保功(327)
聚乙烯的紫外光光敏交联 III. 以自滤光效应为特征的动力学过程	錢保功, 姜炳政, 廖玉珍, 梁映秋, 王霞瑜, 范垂昌(336)
从分子量分布研究高聚物溶液的超声裂解动力学(摘要, 附問題討論)	朱善農, 錢人元(345)
橡胶热氧化过程中阻氧化剂消耗的非綫性性質	陈忠漢, 刘振海(347)
順-聚丁二烯的热氧化 I. 聚合物吸氧动力学的研究	陈忠漢, 刘振海(351)
順-聚丁二烯的热氧化 II. 定向催化剂对聚合物吸氧动力学的影響	陈忠漢, 刘振海(357)
以鈷盐为催化剂的順式聚丁二烯在溶液中的降解(簡报)	阮梅娜, 程銘時(362)
定向聚丁二烯光氧化的研究——殘余的微量定向催化剂对光氧化的影响 (摘要)	何述潔(365)
聚氯乙炔的球磨降解及与丙烯醛的嵌段共聚(簡报)	徐 億, 張素英, 吳 翔, 徐愛德, 李朝華, 徐德恭, 罗庆華, 周威裔(369)

三、高聚物的結構

聚酰胺 6, 聚酰胺 9 的紅外光譜研究(摘要)	潘振華, 錢人元(371)
用紅外光譜研究聚順丁烯二酸乙二酯的順-反异构化	張德麟, 秦文懋, 錢人元(372)
用紅外吸收光譜法測定乙烯-丙烯共聚物的組成(簡报)	鄭湘琴, 張世翔(373)
乙烯-丙烯共聚物的 X 射綫結構分析	何 毅(376)
聚甲醛結晶的形态	徐端夫, 錢人元(379)

結晶性的聚甲基丙烯酸正十六酯	徐端夫, 刘学堂, 錢人元(383)
纖維素与丙烯腈接枝共聚物的分离及其序态結構	周杏茂, 余仲元, 刘克靜(390)
定向聚丁二烯不飽和度分布的紅外吸收光譜測定	朱晉錫, 席時权, 吳雅南, 賈培華(398)
苯乙炔聚合物的初步研究(簡报)	凌育宸, 唐明道(402)

四、高聚物的溶液性質

聚甲基丙烯酸甲酯混合溶剂体系 V. 在乙酸甲酯-乙醇中的特性粘数末端距关

系(摘要)	錢人元, 施良和(404)
单分散高分子溶液的 Houwink 方程参数	錢人元, 应琦琮(405)
聚 2-甲基-5-乙炔基吡啶的溶液性質	程餘時, 秦 汶, 周凤柱(412)
非晶态乙烯-丙烯共聚物的溶液粘度研究初步报告	包起薰(418)
从分子量分布研究高聚物分級的几个問題(摘要)	应琦琮, 錢人元(421)
聚己酰胺两种分級体系的比較	余世誠, 王天貴, 顧慎修, 錢人元(425)
高聚物的內聚能密度与沉淀点(簡报)	程餘時(429)
光散射角分布光度計的試制(簡报)	戴裕昆(433)
一种簡易渗透計	程餘時, 金丽鈺(435)
聚氯乙烯浓溶液粘度的历史效应(簡报)	秦 汶, 周凤柱, 程餘時(439)

五、高聚物的物理性質

在拉伸过程中聚乙烯醇縮丁醛的热效应	余賦生(443)
在絕热变形过程中橡胶內能的变化和結晶的研究	余賦生(450)
丁二烯-2-甲基-5-乙炔基吡啶橡胶的热弹性	楊文襄, 李斌才(455)
用压缩形变法測量硫化橡胶的交联度	彭明淵(462)
輻照聚乙烯在常温下的力学性能(簡报)	馮之榴, 罗雲霞(465)
聚甲基丙烯酸甲酯的动态力学性質	朱 通, 何曼君(469)
用差热分析法測量聚合物的玻璃化轉变溫度	漆宗能, 楊映川, 趙恆育(472)
橡胶用应力松弛測定仪(簡报)	吳人潔(476)
亚声頻动态力学性質測定仪(簡报)	吳人潔, 王世裕, 趙安国, 楊肇基(478)
苧麻的均整度与物理机械性質的关系	林 琰, 陈文六, 徐孝勉(481)
粘胶輪胎纖維的纖維結構与物理机械性質的关系(簡报)	錢宝鈞, 吳宗銓, 王庆瑞(486)
用超声波測定橡胶龟裂的方法(簡报)	黎揚善, 蔡玉泉(493)
国产低温丁苯橡胶与各国主要丁苯橡胶分子結構和性能的比较, 第一报(簡报)	吳祥龙, 陈士朝, 施良和(497)
天然胶乳应用性質的研究 I. 配合胶乳的稳定性及其对胶凝与胶膜性能的影响	李增貴, 胡又牧, 楊永邦(503)
国产炭黑的补強性能与門尼粘度的关系(簡报)	鄭倩瑜, 韓蔭志, 周国樞(520)
高度取向的聚丙烯腈纖維成型之研究	李之工, 路振陞(525)

附录：已发表及待发表的論文

高聚物的分子量分布(全文見化学通报, 1961, [12]634).....	应琦琮, 錢人元
目視式散射光度計(全文見化学学报 1962, 28, 238)	施長和, 葉美玲
高聚物温度-形变曲綫全自动測定仪 (全文見化学通报 1962, [1] 39)	
.....	吳人傑, 王世榕, 趙安国
給电子型化合物对丁二烯定向聚合的影响	譚洪泉
四碘化鈦及三异丁基鋰的組成与价态	譚洪泉
共軛体系的电子能譜	陈春先
可溶性催化剂的电子自旋共振波譜	裘祖文
天然橡胶接枝共聚研究	李卓美
輻射交联統計理論	江元生
$A_nA_mC_p$ 与 C_n 型分子間的三向共縮聚	金春山
三向共縮聚反应的凝胶化理論	岳国粹
丙烯腈光聚合的研究——分子量的降低 (簡报)	刘德明, 趙華山, 許庆衍
晶道聚合聚丙烯腈的初步探討.....	凌育宸, 呂繩育, 張樹范, 蔣耀忠
聚甲基丙烯酸甲及聚氯乙烯溶液的超速攪拌降解	徐 偉, 徐爱德, 黃德先, 周威裔

第一 部 分

綜 述 性 報 告

加聚反应动力学的统计理论*

唐 敖 庆

(吉林大学)

在加聚反应动力学的实验工作方面,发表了很多文章,其中许多是有意义的有价值的科学研究成果。在理论工作方面,虽然也发表了很多文章,其中有些是有意义有价值的,然而总的说来,情况不能令人满意,因为没有建立严密的科学理论^[1-3]。很多科学家采用稳定态假定,而对这个假定的理论基础与适用范围缺乏深入的细致的分析;一些科学家不采用稳定态假定,而处理手法又往往流于繁琐,因而得不到满意的结果^[4]。针对这种情况,我们建议加聚反应动力学的统计理论。

一、引发剂分子仅在开始时供给,没有终止过程

属于这种类型的例子有:以有机酸或胺作为引发剂打开己内酰胺的聚合反应,以醇作为引发剂打开环氧基的聚合反应等。这种反应类型的特点是:引发剂分子数一开始就已固定,没有终止过程。设在 M_0 个单体分子的体系中,放入 N_0 个引发剂分子,经过时间 t ,得到的高聚物有长有短,分布有一定的规律性,显然这种规律性具有统计意义,我们可以用统计方法求得高聚物的分子量分布函数。

设在 M_0 个单体分子的体系中,放入一个引发剂分子,进行多次重复性试验,得到的高聚物有的长,有的短,令获得 n -聚物的机率为 W_n ,它可以用下列推理过程求得。设在多次重复性试验中,单体起作用的平均机率为 q ,则不起作用的平均机率为 $1 - q$;当某 n 个指定单体分子联到引发剂分子,其余 $M_0 - n$ 个单体分子不起作用的机率应为 $q^n(1 - q)^{M_0 - n}$ 。实际上这 n 个起作用的单体分子无法指定,任意 n 个单体分子联到引发剂分子,其余单体分子不起作用的机率,亦即获得 n -聚物的机率应等于上列表示式乘上一个组合因子,因此得到

$$W_n = \frac{M_0!}{n!(M_0 - n)!} q^n(1 - q)^{M_0 - n} \quad (1.1)$$

在实际情况下, q 很小, M_0 远大于 n , 如果令

$$\alpha = M_0 q \quad (1.2)$$

则(1.1)式可以写作

$$W_n = \frac{\alpha^n e^{-\alpha}}{n!} \quad (1.3)$$

这是 Poisson 机率分布公式。

* 另见中国科学, 11 [5] 605, 1962.

每次引进一个引发剂分子,进行多次重复性试验,与一次引进 N_0 个引发剂分子,得到的统计结果应该相同。因此,当 N_0 个引发剂分子,引进 M_0 个单体分子的体系中,得到 n -聚物的分子数 P_n 为

$$P_n = N_0 W_n = N_0 \frac{\alpha^n e^{-\alpha}}{n!} \quad (1.4)$$

这就是分子量分布函数。这个分布函数只包含一个参数 α , 它可以由单体分子的消耗数应等于高聚物的单体链段数这一事实而获得,用数学式表示:

$$M_0 - M = \sum_n n P_n = N_0 \alpha$$

亦即

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{N_0} \quad (1.5)$$

其中 M 为未参与反应的单体分子数。由(1.5)式看出, α 等于高聚物的平均单体链段数。

由(1.4)式所表示的分布函数,有一极大值,出现在 $n = \alpha$ 处。这种分布很陡很窄,只在极大值附近 P_n 才显著不等于零,同时陡、窄程度随 α 而急剧增加。这些性质,可以通过变数变换而容易看出,令

$$n = \alpha + x \quad (1.6)$$

代入(1.4)式,应用 Stirling 公式:

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

并假定 $x \ll \alpha$ (由于分布曲线很陡,这个假定一般能得到满足), (1.4)式简化为

$$P(x) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi\alpha}} e^{-\frac{x^2}{2\alpha}} \quad (1.7)$$

这是 Gauss 分布公式。由(1.7)式,可以计算当 $|x| \gg x_0$ 的高聚物所占的百分数:

$$\frac{1}{N_0} \sum_{|x| \geq x_0} P(x) = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}} \int_{x_0}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\alpha}} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x_0}{\sqrt{2\alpha}}}^{\infty} e^{-y^2} dy \quad (1.8)$$

等式右边的积分数值,可以从 Gauss 分布的函数表中^[5]查到,下面摘录一些数据:

$\frac{x_0}{\sqrt{\alpha}}$	0.6745	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
积分值	0.500	0.317	0.134	0.0455	0.0124	0.0027

说明在 $\alpha - 3\sqrt{\alpha} \leq n \leq \alpha + 3\sqrt{\alpha}$ 的范围内的的高聚物分子数,占有高聚物总分子数的 99.73%, 几乎占有全部高聚物了;因此分布很陡很窄,陡、窄程度,随 α 而增加。

有了分子量分布函数(1.4)式,再根据平均分子量的定义,就可以计算数均、重均与 z 均分子量,它们分别等于

$$M_n = w \frac{\sum_n n P_n}{\sum_n P_n} = w \alpha \quad (1.9)$$

$$M_w = w \frac{\sum_n n^2 P_n}{\sum_n n P_n} = w(\alpha + 1) \quad (1.10)$$

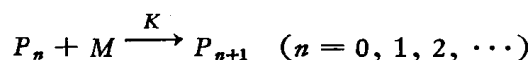
$$M_z = w \frac{\sum_n n^3 P_n}{\sum_n n^2 P_n} = w \frac{\alpha^2 + 3\alpha + 1}{\alpha + 1} \quad (1.11)$$

式中 w 代表单体的分子量。三种平均分子量的比值为

$$M_n : M_w : M_z = 1 : 1 + \frac{1}{\alpha} : 1 + \frac{2\alpha + 1}{\alpha^2 + \alpha} \quad (1.12)$$

当 α 大时, 它们趋于 1:1:1, 再度说明分布很陡很窄, 陡、窄到几乎可以作为均一体系看待。

下面考虑动力学问题。目前这种类型的化学反应式为



它们适合的动力学方程为

$$\frac{dP_0}{dt} = -KFM P_0 \quad (1.13)$$

$$\frac{dP_n}{dt} = KFM P_{n-1} - KFM P_n \quad (n = 1, 2, \dots)$$

式中 F 可以是 M 与 $\sum_n P_n$ 的任意函数, 函数的具体形式, 由我们研究的具体反应所遵守的动力学规律而确定。如果单体与高聚物都遵守一级反应的规律, F 等于 1; 如果单体遵守二级反应的规律, F 等于 $M\phi\left(\sum_n P_n\right)$; 其余仿此。这里所用的符号 M 与 P_n , 具有双重意义, 一方面代表单体与 n -聚物, 另一方面又分别代表它们各自的分子数或浓度。将方程组(1.13)式逐个相加, 得到

$$\frac{d \sum_n P_n}{dt} = 0 \quad (1.14)$$

运用起始条件: 当 $t = 0$ 时, 没有高聚物, 只有单体与引发剂分子 P_0 , 而后者的数值为 N_0 , 得到(1.14)式的解为

$$\sum_n P_n = N_0 \quad (1.15)$$

显然, 由(1.4)式所定义的分子量分布函数, 满足微分方程组(1.13), 也适合由起始条件所推得的公式(1.15)。 α 与时间的关系式为

$$\frac{d\alpha}{dt} = KFM \quad (1.16)$$

由(1.16)式, 再加上单体所适合的动力学方程:

$$\frac{dM}{dt} = -KFM \sum_n P_n = -KN_0FM \quad (1.17)$$

将这两式相除, 得到

$$\frac{d\alpha}{dM} = -\frac{1}{N_0} \quad (1.18)$$

它的解就是(1.5)式。因此, 要解动力学方程组(1.13)式, 实际上只要解一个微分方程(1.17)式, 得到它的解后, 代入(1.5)式, 就得到 α 是某种时间 t 的函数。再将 α 之值代入(1.4),

(1.9), (1.10)与(1.11)式,也就得到分子量分布函数与平均分子量如何随時間而改变的情况了。

二、引发剂分子仅在开始时供給,有終止过程

属于这种类型的加聚反应很多,例如自由基型加聚反应中,在瞬刻之間,产生了一些作为引发剂的自由基,立即停止它的产生,以后就靠这些自由基来引起聚合反应,就属于这种类型。在很多离子型加聚反应中,如果它們的引发反应速度常数与鏈生长反应速度常数基本相仿(在自由基型加聚反应中,不很可能,但在离子型加聚反应中,有这种可能),也就可以作为这种类型来处理。

对于这种类型的加聚反应,反应体系中包含两类高聚物,一类是未終止的高聚物,其 n -聚物用 R_n 表示;另一类是終止了的高聚物,其 n -聚物用 P_n 表示。要同时得到这两类高聚物的分子量分布函数,問題才算解决。設終止机率为 p , p 是時間 t 的单調增加函数,当 t 为零, p 也等于零,未終止的机率显然为 $1 - p$ 。結合前一节的討論,容易推得未終止的 n -聚物的分子数为

$$P_n = N_0 \frac{\alpha^n e^{-\alpha}}{n!} (1 - p) \quad (2.1)$$

在推导終止了的 n -聚物的分子数时,应该考虑到終止現象随时发生,在每一刹那,都有終止了的 n -聚物产生,因此要用积分式表示。同时我們知道有两种終止方式:一种是单基終止,每一个未終止的 n -聚物分子經過終止过程,得到一个終止了的 n -聚物分子;另一种是双基終止,每两个未終止的 n -聚物分子相联結,而它們的单体鏈段数之和恰巧等于 n 时,得到一个終止了的 n -聚物分子。这說明一个未終止的 i -聚物,一定要和一个未終止的 $n-i$ 聚物相联結,才能得到一个終止了的 n -聚物。对于一个未終止的 i -聚物,它可以和一个未終止的任意聚物相联結,与 $n-i$ 聚物相联結只是其中的一种可能性,它出現的机率为

$$\frac{R_{n-i}}{\sum_n R_n} = \frac{\alpha^{n-i} e^{-\alpha}}{(n-i)!} \quad (2.2)$$

根据以上討論,再令单基終止的机率为 γ ,則双基終止的机率应为 $1 - \gamma$,我們容易推得終止了的 n -聚物的分子数为

$$\begin{aligned} P_n &= N_0 \int_0^p \gamma \frac{\alpha^n e^{-\alpha}}{n!} dp + N_0 \int_0^p \frac{1-\gamma}{2} \sum_{i=0}^n \frac{\alpha^i e^{-\alpha}}{i!} \frac{\alpha^{n-i} e^{-\alpha}}{(n-i)!} dp \\ &= N_0 \int_0^p \gamma \frac{\alpha^n e^{-\alpha}}{n!} dp + N_0 \int_0^p \frac{1-\gamma}{2} (2\alpha)^n \frac{e^{-2\alpha}}{n!} dp \end{aligned} \quad (2.3)$$

(2.3) 式中右端的第一項,代表单基終止所产生的終止了的 n -聚物的分子数,第二項代表双基終止所产生的分子数。后者出現一个因子 $1/2$,由于在求和号中,每一对固定数值的 i 与 $n-i$ 都重复出現两次的緣故。

(2.1)式与(2.3)式分別代表未終止的与終止了的高聚物的分子量分布函数,它們包含三个参数,一个是 α ,代表鏈生长,一个是 p ,代表鏈終止,另一个是 γ ,代表单基終止机率。这三个参数,可以通过下列实验数据求得,由于

$$\sum_n R_n = N_0(1 - p) \quad (2.4)$$

通过未终止的高聚物的分子数的测定可以求得 p , 再由于

$$\sum_n P_n = \frac{N_0}{2} (1 + r)p \quad (2.5)$$

通过终止了的高聚物的分子数的测定与已经求得的 p 值, 可以计算 γ . 又根据单体分子的消耗数应等于高聚物中的单体链段总数, 得到

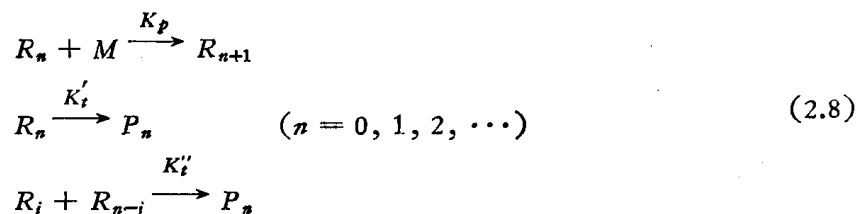
$$M_0 - M = \sum_n nR_n + \sum_n nP_n = N_0(1-p)\alpha + N_0 \int_0^p \alpha dp \quad (2.6)$$

对上式求微商, 然后积分, 得到

$$\alpha = - \int_{M_0}^M \frac{dM}{N_0(1-p)} \quad (2.7)$$

由单体分子数的测定与已经求得的 p 值, 通过(2.7)式可以计算 α . 得到三个参数 α , p 与 γ 的数值后 (α 与 p 都随时间改变, γ 可能与时间无关, 是个常数, 也可能与时间有关, 视具体问题而定), 代入(2.1)与(2.3)式, 就得到高聚物的分子量分布函数, 从而可以求得平均分子量.

下面讨论动力学问题. 对于引发剂分子仅在开始时供给, 有终止过程的加聚反应, 化学反应式为



R_n 适合的动力学方程为

$$\begin{aligned} \frac{dR_0}{dt} &= -K_p F M R_0 - K_t' \phi' R_0 - K_t'' \phi'' R_0 \sum_n R_n \\ \frac{dR_n}{dt} &= K_p F M R_{n-1} - K_p F M R_n - K_t' \phi' R_n - K_t'' \phi'' R_n \sum_n R_n \quad (n = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (2.9)$$

P_n 适合的动力学方程为

$$\frac{dP_n}{dt} = K_t' \phi' R_n + \frac{K_t''}{2} \phi'' \sum_i R_i R_{n-i} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.10)$$

式中 F , ϕ' 与 ϕ'' 可以是 M , $\sum_n R_n$ 与 $\sum_n P_n$ 的任意函数, 具体形式由具体反应所遵循的动力学规律来确定. (2.8) 中的第二式, 也包括了歧化反应, 因为这一部分贡献的动力学因子可以包括到函数 ϕ 中去. (2.9) 与 (2.10) 式各包含极多个数的微分方程, 而 F , ϕ' 与 ϕ'' 又可以是 M , $\sum_n R_n$ 与 $\sum_n P_n$ 的极为复杂的函数, 因此一般说来, 要解这些微分方程很困难, 然而有了前面的统计理论作基础, 就大大简化这组微分方程的求解过程. 实际上(2.1)与(2.3)式已经分别是(2.9)与(2.10)式的解, 只需求得参数 α , p 与 γ 是何种时间 t 的函数, 问题也就解决了.

由(2.9)式, 得到单基终止的机率为

$$\gamma = \frac{K'_i \phi'}{K'_i \phi' + K''_i \phi'' \sum_n R_n} \quad (2.11)$$

对于通常研究的自由基型加聚反应,单基终止是歧化反应,双基终止是简单的二级反应,因此

$$\phi' = \sum_n R_n, \quad \phi'' = 1$$

代入(2.11)式,得到

$$\gamma = \frac{K'}{K' + K''} \quad (2.12)$$

γ 是常数,将(2.9)式中的各式相加,代入(2.4)式,得到 p 所适合的微分方程:

$$\frac{dp}{dt} = K'_i \phi' (1-p) + K''_i \phi'' N_0 (1-p)^2 \quad (2.13)$$

单体适合的动力学方程为

$$\frac{dM}{dt} = -K_p FM \sum_n R_n = -K_p FM \cdot N_0 (1-p) \quad (2.14)$$

与(2.7)式相比较,得到 α 所适合的微分方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_p FM \quad (2.15)$$

参数 α, p, γ 和时间的关系由(2.15), (2.13)与(2.12)式所表达,当它们适合这些关系式时,立刻可以验证(2.1)式与(2.3)式所代表的分子量分布函数确实满足微分方程组(2.9)与(2.10),因此要求动力学方程的解,只需解三个微分方程,它们就是(2.13), (2.14)与(2.15)三式.

三、引发剂分子不断产生,不断消耗,有终止过程

一般文献中所谈到的自由基型与离子型加聚反应,都属于这种类型. 下面我们即将证明,前两节讨论的,也都可以看作是本节的特例. 现在我们推导,在时间 t 时未终止的与终止了的 n -聚物的分子数 R_n 与 P_n .

设引发剂分子产生的速度为 V_i , 当然 V_i 是时间 t 的函数; 在时间 t' 与 $t' + dt'$ 的间隔内,产生的引发剂分子数为 $V_i(t')dt'$. 当 $t = 0$ 时引发的分子,到达时间 t 时,链生长参数为 $\alpha(t)$. 到达时间 t' 时,链生长参数为 $\alpha(t')$. 因此在时间 t' 与 $t' + dt'$ 间隔内产生的引发分子,它们的链生长参数应等于前两者之差,亦即等于 $\alpha(t) - \alpha(t')$. 在 $t = 0$ 时引发的分子,到达时间 t 时,未终止的机率为 $1 - p(t)$, 在时间 t 时引发的分子,未终止的机率为 1, 因此在时间 t' 与 $t' + dt'$ 间隔内引发的分子,到达时间 t , 它们的未终止机率应等于 $\frac{1 - p(t)}{1 - p(t')}$, 因为当 t' 分别代作 0 与 t , 就还原到前两者的数值. 根据上面的讨论,得到当在 t' 与 $t' + dt'$ 间隔内产生的引发分子,到达时间 t 时所产生的未终止 n -聚物,仿照(2.1)式的推导,应该等于

$$dR_n = V_i(t')dt' \frac{[\alpha(t) - \alpha(t')]^n}{n!} e^{-[\alpha(t) - \alpha(t')]} \cdot \frac{1 - p(t)}{1 - p(t')}$$

当 t' 由 0 到 t , 随时都有引发剂分子产生,所以在时间 t 时, R_n 的数值应该由上式对 t' 积

分得到。为了书写方便起见，用 V'_i, α', p' 代表 $V_i(t'), \alpha(t')$ 与 $p(t')$ ，用 V_i, α, p 代表 $V_i(t), \alpha(t)$ 与 $p(t)$ ， R_n 的表示式为

$$R_n = (1-p) \int_0^t V'_i \frac{(\alpha - \alpha')^n}{n!} e^{-(\alpha - \alpha')} \frac{1}{1-p'} dt' \quad (3.1)$$

仿照(2.3)式的推导，得到在时间 t 时终止了的 n -聚物的分子数为

$$P_n = \int_0^p \gamma dp \int_0^t V'_i \frac{(\alpha - \alpha')^n}{n!} e^{-(\alpha - \alpha')} \frac{1}{1-p'} dt' \\ + \frac{\int_0^p \frac{1-\gamma}{2} dp \sum_{i=0}^n \int_0^t V'_i \frac{(\alpha - \alpha')^i}{i!} e^{-(\alpha - \alpha')} \frac{1}{1-p'} dt' \int_0^t V''_i \frac{(\alpha - \alpha'')^{n-i}}{(n-i)!} e^{-(\alpha - \alpha'')} \frac{1}{1-p''} dt''}{\int_0^t V'_i \frac{1}{1-p'} dt'} \quad (3.2)$$

上式右端第一项代表单基终止，第二项代表双基终止。结合(3.1)式，(3.2)式可以写作：

$$P_n = \int_0^p \gamma R_n \frac{dp}{1-p} + \int_0^p \frac{1-\gamma}{2} \frac{\sum_i R_i R_{n-i}}{\sum_n R_n} \frac{dp}{1-p} \quad (3.3)$$

(3.1)与(3.2)或(3.3)式分别代表 R_n 与 P_n 的分子量分布函数，它们包含四个参数：引发速度 V_i ，链生长参数 α ，链终止参数 p ，以及单基终止机率 γ ，这四个参数可以通过下列实验数据求得。令 N 代表进入高聚物的引发剂分子数，由于每一个双基终止高聚物包含两个引发剂分子，我们得到

$$N = (1-p) \int_0^t V'_i \frac{dt'}{1-p'} + \int_0^p dp \int_0^t V'_i \frac{dt'}{1-p'}$$

对上式求微商，得到

$$\frac{dN}{dt} = V_i \quad (3.4)$$

由(3.4)式，亦即通过进入高聚物的引发剂分子数的测定，我们求得 V_i 。对(3.1)式求和，

$$\sum_n R_n = (1-p) \int_0^t V'_i \frac{1}{1-p'} dt'$$

对 t 微分，移项后积分，得到

$$\ln(1-p) = \int_0^t \frac{\frac{d \sum_n R_n}{dt} - V_i}{\sum_n R_n} dt \quad (3.5)$$

链终止参数 p 通过 $\sum_n R_n$ 的测定与 V_i 值而求得。对(3.3)式求和，对 t 微分，并应用(3.5)式，得到

$$\frac{d \sum_n P_n}{dt} = \frac{1+\gamma}{2} \left[V_i - \frac{d \sum_n R_n}{dt} \right] \quad (3.6)$$

通过 $\sum_n P_n$ 与 $\sum_n R_n$ 的测定以及 V_i 值可以求得单基终止机率 γ 。最后，根据单体分子