

统计理论在分子反应中的应用

汤心颐

(吉林大学化学学院高分子系, 长春 130023)

摘要:由唐敖庆、沈家骢、汤心颐、陈欣芳和颜德岳署名, 题为“高分子缩聚、加聚和交联反应的统计理论”的课题荣获国家第四届自然科学二等奖, 本文将就此课题的基本内容做一简要的评述。

关键词:凝胶化; 链长分布; 溶胶凝胶分布

合成高分子以及一些天然高分子在其链结构上有两个明显的特点。首先, 高分子是由大量的重复单元(它们有时仅为一种或少数几种)所组成的复杂长链化合物。其次, 在分子系统内存在着与其生成机理相关的特定分布。因此, 在研究分子问题时, 统计方法是一个有力的工具。

吉林大学在以唐敖庆为首的研究集体自上世纪 50 年代初期至上世纪末在分子统计理论领域内进行了大量的工作。本文将其在 1989 年荣获国家自然科学二等奖的“高分子缩聚、加聚和交联反应的统计理论”所涉及的内容做一简要的介绍, 统计理论在处理过程中常用到许多数学工具, 为了使一般读者避免此类困扰, 本文将只选用一些简单但又典型的示例, 以通俗的语言来说明统计理论的内涵。另外, 我们早期的工作已收集在由唐敖庆等所著《分子反应统计理论》一书中^[1], 除某些关键性文献外, 不再一一引用。需要时可从该书中直接查阅。

1 非线型缩聚的凝胶化理论

绝大多数非线型缩聚反应在达到某一特定阶段时, 体系的粘度突然增大, 同时产生不溶的凝胶, 这就是所谓凝胶化现象。在生产中, 如果凝胶出现在反应器内, 则给操作带来很大的麻烦。因此, 如何从理论上预测凝胶的临界条件是很重要的课题。

Flory^[2]引入歧化点的概念, 首次得到了一个特例的凝胶化临界条件。但他在处理过程中用了不必要的歧化系数, 从而很难将其推广到复杂的缩聚体系。唐敖庆^[3]以重均聚合度趋于无穷大为凝胶化临界条件的判据, 处理了近十种非线型缩聚体系, 它们几乎包含了全部非线型缩聚, 从而将此理论推进到一个新的阶段。下面以 A_a-B_b 型反应为例, 介绍一种同心环模型来推导凝胶化的临界条件^[1]。这是迄今为止最为简洁的一种方法。

在此体系中, A_a 表示有 a 个 A 基的单体, 例如 A_3 为三元羧酸。 B_b 表示有 b 个可以和 A 基相反应的 B 基的另一种单体, 例如 B_4 为四元醇。 N_A 和 N_B 分别为相应的分子数, p_A 和 p_B 为相应的反应程度, 或 A 和 B 基起反应的概率。以 A_2-B_3 为例, 其缩聚物摆许多同心环上, 用图 1 来示意。在奇数环上安放未反应的 A 基和 AB 键, 偶数环上安放未反应的 B 基和 BA 键。两环之间通过官能团以外的残留结构相连接。

假定官能团的活性不随链长的增大而改变, 并且只有 A 和 B 基间的分子间反应。设 $M_A^{(i)}$ 和 $M_A^{(i+2)}$ 分别为 i 环上和 $i+2$ 环上的总 A 基数(包括已经起了反应的 AB 键和未起反应的游离 A 基), $M_B^{(i+1)}$ 为第 $i+1$ 环上的总 B 基数(也是包括已反应和未反应的 B 基)。当 i 很大时, 即 i 环上有许多 A 基和 AB 键, 则由概率的考虑可得如下结果。

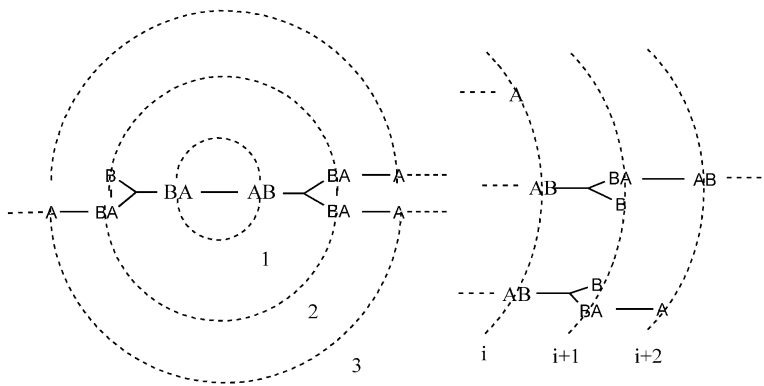


图 1 A₂-B₃ 同心环模型

Figure 1 Model of concentric circles for A₂-B₃ type polycondensate

当 i 环上有 $M_A^{(i)}$ 个 A 基，其中已经起反应形成 AB 键的应为 $M_A^{(i)} p_A$ 个。每一个 A 基和 B 分子反应后用掉一个 B 基，从而在 $i+1$ 环上引入 $b-1$ 个 B 基，因此在 $i+1$ 环上引入的 B 基数为

$$M_B^{(i+1)} = M_A^{(i)} p_A (b-1)$$

这些 B 基进一步和 A 基反应的数目为 $M_A^{(i)} p_A (b-1) p_B$ ，因此在 $i+2$ 环上引入的 A 基数为

$$M_A^{(i+2)} = M_A^{(i)} p_A (b-1) p_B (a-1) \tag{1}$$

可以看出，由 $M_A^{(i)}$ 出发可以通过 p_A 和 p_B 推算出 $M_A^{(i+2)}$ 。在不同的反应阶段， $M_A^{(i)}$ 和 $M_A^{(i+2)}$ 相比，不外乎三种情况。反应初期 $M_A^{(i+2)}$ 小于 $M_A^{(i)}$ ，缩聚物收缩。反应后期 $M_A^{(i+2)}$ 大于 $M_A^{(i)}$ ，则可以产生凝胶。所以当

$$M_A^{(i+2)} / M_A^{(i)} = 1 \tag{2}$$

时，则为产生凝胶的临界条件，将(2)式代入(1)式中，得到

$$p_A p_B (a-1)(b-1) = 1 \tag{3}$$

因为 aN_A 和 bN_B 分别为起始时体系 A 基和 B 基的总数，而已反应的 A 基数与已反应的 B 基数相等，故有

$$aN_A p_A = bN_B p_B$$

或

$$p_B = r_A p_A, \quad r_A = aN_A / bN_B$$

所以(3)式也可以写成

$$(a-1)(b-1) r_A p_A^2 = 1 \tag{4}$$

上述结果，Stockmayer(1944)用统计力学方法以及唐敖庆(1958)用动力学方法和重均聚合度趋于无穷大的方法^[3]都曾得到过，但上述一些方法都比同心环方法复杂得多。同心环方法简易，它可以推广到许多复杂的缩聚体系^[1]。

下面讨论由唐敖庆首次提出的关于凝胶化范围的概念^[1]。设有一种二元酸和三元醇的缩聚体系，当 $a=2$ 和 $b=3$ ，代入(4)式中，得到

$$(p_A)_c = (2r_A)^{1/2} \tag{5}$$

式中 $(p_A)_c$ 为羧基的临界反应程度，它随 r_A 而变化。在此引入最大反应程度 $(p_A)_m$ 的概念，它是指(包括在凝胶点之后)原则上可以达到的最大值。当 $r_A < 1$ 时，如果羟基过量充分，羧基可以全部反应掉，因而

$$(p_A)_m = 1, \quad r_A < 1 \tag{6}$$

当 $r_A > 1$ ，即羧基过量，由 $p_B = r_A p_A$ ，设 $p_B = 1$ ，则得

$$(p_A)_m = (r_A)^{-1} \tag{7}$$

选取 r_A 为一系列的数值, 分别代入(5)~(7)式中, 计算出相对应的 $(p_A)_C$ 和 $(p_A)_m$ 并对 r_A 作图, 结果如图 2 所示。

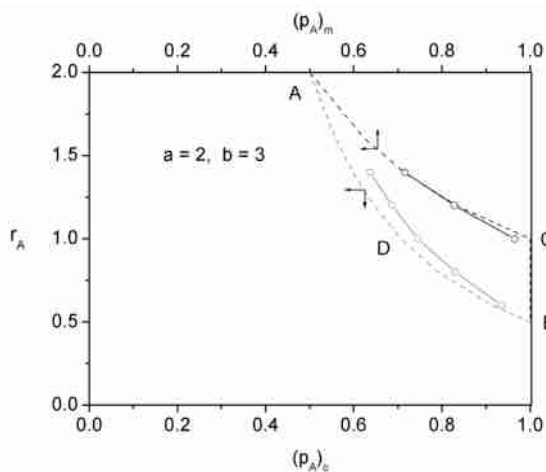


图 2 己二酸-甘油缩聚物的凝胶化范围

Figure 2 Gelation range of adipic acid-glycerol polycondensate

图中虚线 ADB 和 ACB 分别表示 $(p_A)_C$ 和 $(p_A)_m$ 随 r_A 变化的情况。在牛角形的 ADBC 面积内为出现凝胶的区域, 而在曲线 ADB 以外则是溶胶区域。出现凝胶配料比的两个极限值, $(r_A)_{min}$ 和 $(r_A)_{max}$ 位于 $(p_A)_C$ 和 $(p_A)_m$ 相交的地方, 即 A 和 B 点, 牛角形内的圆点和实线表示实验值, $(p_A)_C$ 的实验值比理论值偏高 3%~5%。这可能是在理论处理中未考虑分子内环化反应的原因造成的。

在 a 和 b 为任意数值的情况下, 当 $r_A < 1$, 令(4)式与(6)式相等, 得

$$(r_A)_{min} = \frac{1}{(a-1)(b-1)} \quad (8)$$

同理, 当 $r_A > 1$, 令(4)式与(7)式相等, 得

$$(r_A)_{max} = (a-1)(b-1) \quad (9)$$

合并(8)和(9)两式, 则得

$$\frac{1}{(a-1)(b-1)} \leq r_A \leq (a-1)(b-1) \quad (10)$$

上式为 A_a-B_b 型缩聚反应出现凝胶的配料比范围。在此, 可以得到一个新的概念。对 A_a-B_b 型缩聚而言, 所谓 a 和 b 之一大于 2 则可以产生凝胶的提法只有在一定配比范围内才可以实现, 超出该范围, 无论反应到何种程度也只能产生溶胶。

汤心颐(1978)和唐敖庆(1980)进一步将凝胶化范围的讨论推广到更为复杂的体系。在非线型缩聚领域内, 除凝胶化理论外, 统计理论还可以研究它们的统计矩数和平均链长^[1]、标度规律^[4]以及平均回转半径^[5]。

2 自由基加聚物的链长分布

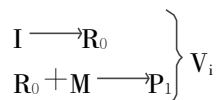
对比于缩聚而言, 用统计方法处理自由基加聚反应要困难得多。原因有二: 其一, 在缩聚中, 以 N_A 个 A_a 分子为例, 在 $t=0$ 时, 体系内有 aN_A 个活性基团, 其数目是固定的。这样, 随机取样没有任何问题。自由基加聚则不然, 在 $0 \sim t$ 的反应间隔内, 当 $t=0$ 时, 引发剂尚未分解, 活性基团的浓度为零。只有随着反应的进行才逐渐产生自由基。因而其活性基团的数目是随时间而变化的, 这就给随机取样带来麻烦。其二, 在自由基聚合体系内存在末端为自由基且长短各异的活性聚合链。另外同时还存在着由于终止反应而形成失活的聚合物分子。因此, 体系内应有两种分布, 而缩聚物则只有一种分布。

关于加聚反应虽然已有不少的专著和评论, 由于此类反应的复杂性, 致使有的作者断言, 对其进行

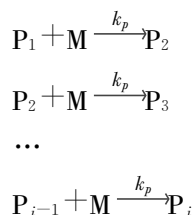
一般化处理是不可能的。唐敖庆和沈家骢^[6,7]首次用统计方法研究了加聚物的分布问题。为了能有一个更为直观的认知,下面介绍一种用动力学来推导分布的方法。

与聚合过程有关的基元反应如下:

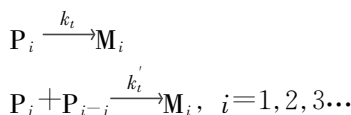
引发:



增长:



单基和双基终止:



在上式中, I 和 R_0 为引发剂以及其分解后的活性碎片。 M 为游离单体的分子数。 P_i 为链长为 i 同时末端为活性自由基的活性链数。 M_i 为已终止的链长为 i 的聚合物的分子数。为了一般化处理, 引发过程用 V_i 表示。另外, 假定增长和终止过程的反应速率与链长无关, 则相应的反应速率常数分别用 k_p , k_t , k_t' 表示。

和上述基元反应相对应的动力学应为

$$\frac{dP_1}{dt} = V_i - k_p M P_1 - k_t P_1 - k_t' P_1 \sum_j P_j \quad (11)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k_p M P_1 - k_p M P_2 - k_t P_2 - k_t' P_2 \sum_j P_j \quad (12)$$

...

$$\frac{dP_i}{dt} = k_p M P_{i-1} - k_p M P_i - k_t P_i - k_t' P_i \sum_j P_j \quad (13)$$

$$\frac{dM_i}{dt} = k_t P_i + \frac{1}{2} k_t' \sum_{j>i} P_j P_{i-j} \quad (14)$$

在上述表达式中, 各个微观反应速率假定都满足质量作用定律。遇有复杂情况时, 只需在相应的反应速率常数之后引入一个与反应机理有关的参数即可。令

$$\rho(t) = k_p M + k_t + k_t' \sum_j P_j$$

则有关活性链消长的微分组简化为

$$\frac{dP_1}{dt} + \rho(t) P_1 = V_i \quad (15)$$

$$\frac{dP_i}{dt} + \rho(t) P_i = k_p M P_{i-1}, \quad i = 2, 3, 4, \dots \quad (16)$$

此二式在形式上都是简单的一阶线性微分方程, 但是由于在 $0 \sim t$ 之间积分时, V_i 是不断产生的, 从而给问题带来复杂性。为此, 需要在 $0 \sim t$ 之间引入一个新的时间参数 $V_i(\tau) d\tau$, 和相应的增长参数 $\alpha(\tau)$ 和 $\alpha(t)$ 。其中 $\alpha(t)$ 和 $\alpha(\tau)$ 分别为

$$\alpha(t) = \int_0^t k_p M dt, \quad \alpha(\tau) = \int_0^\tau k_p M d\tau \quad (17)$$

上述概念可以用下图来表示:

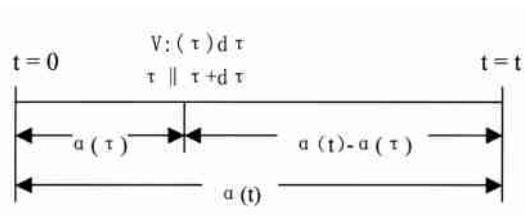


图 3 以 τ 为参数的引发和增长参数的示意图

Figure 3 A diagram of initiation and propagation parameters as a function of τ

实际上, α 表示到过某一定特定时刻的活性链的平均链长, 而 $V_i(\tau) d\tau$ 则表示在 $\tau \sim \tau + d\tau$ 的时间内的引发速率。利用这些参数, 通过运算求得(15)式的解为

$$P_1 = e^{-\int_0^t \rho(\tau) d\tau} \left\{ \int_0^t e^{\int_0^\tau \rho(\tau) d\tau} \cdot V_i(\tau) d\tau \right\}$$

或

$$P_1 = e^{-\int_0^t \rho(\tau) d\tau} \left\{ \int_0^t \frac{[\alpha(t) - \alpha(\tau)]^0}{0!} e^{\int_0^\tau \rho(\tau) d\tau} \cdot V_i(\tau) d\tau \right\} \quad (18)$$

上式中 $[\alpha(t) - \alpha(\tau)]^0/0!$ 等于 1, 它是为了便于与后续结果相比较而加进去的。令 $i=2$, 并将(18)式代入(16)式中, 求解可得:

$$P_2 = e^{-\int_0^t \rho(\tau) d\tau} \left\{ \int_0^t \frac{[\alpha(t) - \alpha(\tau)]^1}{1!} e^{\int_0^\tau \rho(\tau) d\tau} \cdot V_i(\tau) d\tau \right\} \quad (19)$$

同理可得

$$P_3 = e^{-\int_0^t \rho(\tau) d\tau} \left\{ \int_0^t \frac{[\alpha(t) - \alpha(\tau)]^2}{2!} e^{\int_0^\tau \rho(\tau) d\tau} \cdot V_i(\tau) d\tau \right\} \quad (20)$$

如此循环求解, 最后用数学归纳法可得

$$P_i = e^{-\int_0^t \rho(\tau) d\tau} \left\{ \int_0^t \frac{[\alpha(t) - \alpha(\tau)]^{i-1}}{(i-1)!} e^{\int_0^\tau \rho(\tau) d\tau} \cdot V_i(\tau) d\tau \right\} \quad (21)$$

令

$$1 - p(t) = e^{-\int_0^t (k_t + k_t' \sum P_j) d\tau}$$

$$\frac{1}{1 - p(\tau)} = e^{\int_0^\tau (k_t + k_t' \sum P_j) d\tau}$$

将以上二式和(17)式一并代入(21)式内, 则得

$$P_i = [1 - p(t)] \int_0^t \frac{[\alpha(t) - \alpha(\tau)]^{i-1}}{(i-1)!} \cdot \frac{e^{-[\alpha(t) - \alpha(\tau)]}}{1 - p(\tau)} V_i(\tau) d\tau \quad (22)$$

上式为活性链分布的表达式, 它是迄今为止最严格的理论成果。

下面推导已终止聚合物链长分布 M_i 。由前面给出的终止过程反应方程可知:

$$\frac{dM_i}{dt} = k_t P_i + \frac{1}{2} k_t' \sum_{j \geq i} P_j P_{i-j}$$

或

$$M_i = \int_0^t (k_t P_i + \frac{1}{2} k_t' \sum_{j \leq i} P_j P_{i-j}) dt \quad (23)$$

将(11)~(13)各式逐式相加, 得

$$\frac{d \sum P_i}{dt} = V_i - k_t \sum P_i - k_t' (\sum P_i)^2 \quad (24)$$

对(22)式求和, 得

$$\sum_i P_i = [1 - p(t)] \int_0^t \frac{V_i(\tau) d\tau}{[1 - p(\tau)]} \quad (25)$$

(25)式代入(24)式中, 经过一些运算可得

$$dp(t) = k_i [1 - p(t)] dt + k_i' [1 - p(t)]^2 \left[\int_0^t V_i(\tau) \frac{d\tau}{1 - p(\tau)} \right] dt \quad (26)$$

设 γ 表示单基终止分数, $(1 - \gamma)$ 为双基终止分数, 由(26)式可知

$$\gamma dp(t) = k_i [1 - p(t)] dt \quad (27)$$

$$(1 - \gamma) dp(t) = k_i' [1 - p(t)]^2 \left[\int_0^t V_i(\tau) \frac{d\tau}{1 - p(\tau)} \right] dt \quad (28)$$

将(27)和(28)二式以及(22)式一并代入(23)式内, 经整理后, 可得

$$M_i = \int_0^{p(t)} \gamma dp(t) \int_0^t \frac{[\alpha(t) - \alpha(\tau)]^{i-1}}{(i-1)!} \cdot \frac{V_i(\tau) d\tau}{1 - p(\tau)} + \frac{1}{2} \int_0^{p(t)} (1 - \gamma) dp(t) \int_0^t \frac{f(t)}{V_i(\tau) \frac{d\tau}{1 - p(\tau)}} \quad (29)$$

其中

$$f(t) = \sum_j \int_0^t \frac{[\alpha(t) - \alpha(\tau)]^{i-1}}{(i-1)!} \cdot \frac{e^{-[\alpha(t) - \alpha(\tau)]} d\tau}{1 - p(\tau)} \cdot \int_0^t \frac{[\alpha(t) - \alpha(\tau)]^{i-j-1}}{(i-j-1)!} \cdot \frac{e^{-[\alpha(t) - \alpha(\tau)]} d\tau}{1 - p(\tau)}$$

(22)和(29)二式为自由基聚合过程中, 各种组分分布的最终表达式。

沈家骢^[1]在总结用统计方法所得到的许多不同类型的分布函数的基础上, 提出一种图形分析方法, 从而使推导分布函数大为简化。

需要指出, (22)和(29)二式不是封闭形式的解。只有知道诸如 $V_i(\tau)$, $\alpha(\tau)$ 和 $p(\tau)$ 的具体模式后, 才可以进行数字计算。下面通过两个特例, 旨在对上述结果有较为直观的认知。

特例 1: 瞬间引发的活性高分子体系。由于在 $t=0$ 时, 活性中心全部引发, 故有

$$\int_0^t V_i(\tau) d\tau = N_0$$

式中 N_0 为体系中活性中心数。增长参数如前所述应为

$$\alpha(t) = \int_0^t k_p M dt$$

由于没有终止过程

$$k_t = k_t' = 0 \text{ 或 } 1 - p(t) = 1 - p(\tau) = 1$$

将上述结果代入(22)式中, 得到

$$P_i = N_0 \frac{\alpha^{i-1} e^{-\alpha}}{(i-1)!} \quad (30)$$

上式为熟知的泊松分布。为了便于计算, 可将上式转化为高斯分布。然后可计算该体系的质量分布曲线和累积分布曲线。

特例 2: 逐步引发的活性高分子体系。

因为 $p(t) = p(\tau) = 0$, (22)式转化为:

$$P_i = \int_0^t V_i(\tau) \frac{[\alpha(t) - \alpha(\tau)]^{i-1}}{(i-1)!} e^{-[\alpha(t) - \alpha(\tau)]} d\tau \quad (31)$$

令 N_0 和 N 分别表示起始引发剂数和 $t = \tau$ 时聚合物的分子数, 则

$$-\frac{d(N_0 - N)}{d\tau} = \frac{dN}{d\tau} = V_i(\tau) = k_i (N_0 - N) M \quad (32)$$

式中 k_i 为引发速率常数, 由于

$$\frac{d\alpha(\tau)}{d\tau} = k_p M \quad (33)$$

合并(32)和(33)两式, 可得

$$\frac{d\alpha(\tau)}{dN} = \frac{1}{K(N_0 - N)}, \quad K = k_i/k_p$$

解上式得

$$N_0 - N = N_0 e^{-K\alpha(\tau)} \quad (34)$$

将(32), (33)和(34)各式代入(31)式中, 设

$$X = (1 - K)[\alpha(t) - \alpha(\tau)]$$

经过一些运算后, 可得

$$P_i = \frac{KN_0 e^{-K\alpha(t)}}{(1 - K)^i} \int_0^{(1-K)\alpha(t)} \frac{X^i e^{-X}}{i!} dX \quad (35)$$

将积分号内泊松分布转化为高斯分布, 通过查阅不完全 Γ 函数表可以计算理论分布曲线。

吴忠文等^[8]用烷基锂引发的苯乙烯体系对上述两个特例进行了细致的研究, 所得到的实验分布曲线与理论值基本相符。

用统计理论也可以研究共聚物的链段分布。王霞瑜^[9]用 Bernoulli 概型和各级 Markov 概型处理了共聚物的二元组和多元组的链段分布。王志宇和颜德岳^[10]还用统计方法研究乙烯基聚合物的构型序列分布。相关的论述收集在《高分子链结构》一书中^[10]。

3 交联高分子的溶胶凝胶分配

由于起始原料不同, 交联高分子可分为两大类。一类为起始用多官能度单体通过缩聚或加聚直接生成交联高分子。另一类为起始用线型高分子通过交联剂、紫外光和高能辐射的作用使其转化为交联高分子。对于这两类交联高分子都可以用统计理论研究其溶胶凝胶分配及其与之相关的问题^[1]。

溶胶凝胶分配的概念首次由 Flory^[2]提出, 但是用严格的方法处理此类问题则是分别由 Gordon^[11]和唐敖庆^[12]独立地在上世纪 60 年代初发表的。Gordon 用的数学为随机支化理论, 其中涉及的参数为总反应程度和哑变量。凝胶化后的总反应程度较难用实验来测定, 而哑变量本身没有明确的物理意义。因此该理论不便通过实验来证实。唐敖庆是用对分布函数直接求和的方法研究溶胶凝胶分配, 其中涉及的参数为总反应程度和便于测量的溶胶反应程度, 并可由它计算出总反应程度。从而为交联度的表征以及交联度和力学性能的关系的研究奠定了理论基础。

所谓凝胶化临界反应程度, 或称为凝胶点, 是指反应体系开始出现凝胶的反应程度。在凝胶点后, 体系内存在着溶胶逐渐少和凝胶逐渐增多的过程。这就是凝胶点后的溶胶凝胶分配问题。为了便于理解, 仍以 A_a-B_b 型反应为例, 用简单的概率方法研究其溶胶凝胶分配问题。

仍沿用前面的两个假定, 即官能团的活性不随链增长而变化 and 只在分子间发生缩聚反应。在如图 1 所示的交联分子中, 任取一个 A_a 链节, 它有 l 个 A 基起了反应, $a-l$ 个 A 基没有反应的概率应为:

$$\frac{a!}{l!(a-l)!} p_A^l (1-p_A)^{a-l}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, a \quad (36)$$

式中, p_A 为 A 基的反应程度, p_A^l 表示 l 个 A 基起了反应, $(1-p_A)^{a-l}$ 表示 $a-l$ 个 A 基未起反应, 前面的组合因子表示任取的 A 基的各种不同的取法。上述 A_a 链节可以存在于溶胶中, 也可以存在于凝胶中。因为 A 式只能和 B 基反应, 所以任选的 A 基与溶胶相联接的条件概率应为溶胶中未起作用的 B 基数在全部未起作用的 B 基数的分数, 即

$$\frac{\text{溶胶未起反应的 B 基数}}{\text{体系内总的未起反应的 B 基数}} = \frac{bN_B(1-p_B)}{bN_b(1-p_b)} = S_B \frac{1-p_B}{1-p_b}$$

式中, N_B 表示溶胶中 B_b 的链节数, p_B 表示 B 基在溶胶中的反应程度。 N_B 和 p_B 的意义与凝胶化理论中的讨论相同。 S_B 为 B_b 的溶胶分数。因此, 上述任取的 A_a 链节存在于溶胶中的概率为:

$$\frac{a!}{l!(a-l)!} p_A^l (1-p_A)^{a-l} \left[S_B \frac{1-p_B}{1-p_b} \right]^l \quad (37)$$

在上式中的条件概率自乘 l 次表示已反应的 l 个 A 基全部都和溶胶相联, 因为那怕只有一个 A 基与凝胶相联, 则整个 A_a 链节就带入凝胶之中。

在溶胶中总的 A_a 链节数一方面等于

$$N_A S_A \quad (38)$$

另一方面, 利用二项式展开定理, 应等于

$$N_A \sum_l \frac{a!}{l! (\alpha - l)!} p_A^l (1 - p_A)^{\alpha - l} \left[S_B \frac{1 - p_B}{1 - p_B} \right]^l = N_A \left[1 - p_A + p_A S_B \frac{1 - p_B}{1 - p_B} \right]^\alpha \quad (39)$$

由(38)和(39)两式, 显然

$$S_A = \left[1 - p_A + p_A S_B \frac{1 - p_B}{1 - p_B} \right]^\alpha \quad (40)$$

式中 S_A 表示 A_a 链节的溶胶分数。

现在考虑溶胶中未反应的 A 基数, 设 p_A' 为 A 基的溶胶反应程度, 则该 A 基数一方面应等于

$$\alpha N_A S_A (1 - p_A') \quad (41)$$

另一方面应等于

$$\begin{aligned} & N_A \sum_l (\alpha - l) \frac{a!}{l! (\alpha - l)!} p_A^l (1 - p_A)^{\alpha - l} \left[S_B \frac{1 - p_B}{1 - p_B} \right]^l \\ &= \alpha N_A (1 - p_A) \sum_l \frac{(\alpha - 1)!}{l! (\alpha - l - 1)!} p_A^l (1 - p_A)^{\alpha - l - 1} \left[S_B \frac{1 - p_B}{1 - p_B} \right]^l \\ &= \alpha N_A (1 - p_A) \left[1 - p_A + p_A S_B \frac{1 - p_B}{1 - p_B} \right]^{\alpha - 1} \end{aligned} \quad (42)$$

结合(41)和(42)两式, 显然

$$S_A \frac{1 - p_A'}{1 - p_A} = \left[1 - p_A + p_A S_B \frac{1 - p_B}{1 - p_B} \right]^{\alpha - 1} \quad (43)$$

对于 B_b 链节和未反应的 B 基, 同理可得

$$S_B = \left[1 - p_B + p_B S_A \frac{1 - p_A}{1 - p_A} \right]^b \quad (44)$$

$$S_B \frac{1 - p_B'}{1 - p_B} = \left[1 - p_B + p_B S_A \frac{1 - p_A}{1 - p_A} \right]^b \quad (45)$$

设 S 表示体系总的溶胶分数, X_A 和 X_B 分别表示 A_a 和 B_b 的起始质量分数, 则有

$$S = X_A S_A + X_B S_B \quad (46)$$

另外还有

$$p_B = r_A p_A, \quad r_A = \alpha N_A / b N_B \quad (47)$$

(40)式以及(43)~(47)式, 共计 6 个方程式, 其中含有 $p_A, p_B, p_A', p_B', S_A, S_B$ 和 S 7 个参数。因此只要用实验方法测定其中的一个参数, 其余 6 个参数都可以通过计算得到。如同时测定 2 个参数, 则可以将理论值与实验值相比较。这是唐敖庆理论的主要特点。

下面讨论 A_2-B_3 特例。令 $\alpha=2, b=3$, 代入上述 6 个方程式中, 通过一些运算可得

$$p_A = \frac{1 - 2p_A'p_B' + p_B'^2 p_A'}{1 - 2p_A'p_B' + p_B'^2 p_A'} \quad (48)$$

$$p_B = \frac{1 - 2p_A'p_B' + p_B'^2 p_A'}{1 - p_A'p_B'} \quad (49)$$

利用以上二式, 可通过溶胶反应程度来计算总反应程度

$$S = X_A \left[\frac{p_A p_B}{1 - 2p_A'p_B' + p_A'p_B'} \right]^2 + X_B \left[\frac{p_A p_B}{1 - p_A'p_B'} \right]^3 \quad (50)$$

(50)式为溶胶反应程度与溶胶分数的关系式。

王逢利等^[13]研究了己二酸与甘油的凝胶化后的凝胶溶胶分配,分别测定了 S 和 p_A 。他们所得的理论曲线和一组实验数据如图 4 所示。

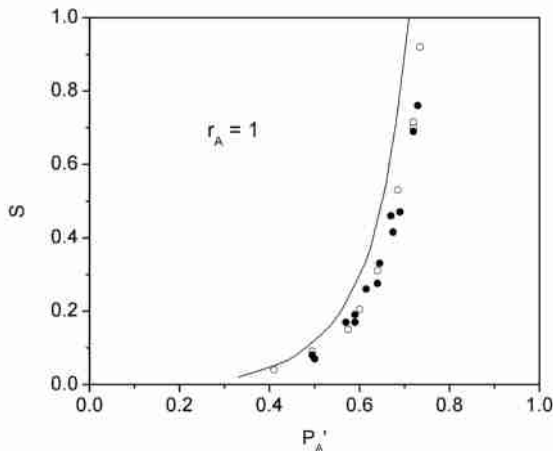


图 4 由(50)式算出的理论曲线与实验值的比较
(实线为理论曲线,两种圆点为重复实验值)

Figure 4 Comparison of the observed $s-p_A'$ with the calculated curve from Eq. (50)

Solid line; theoretical curve; Points; repeated experimental data

图中的理论曲线与实验值的走向完全一致,但两者约有 5% 的偏差。这可能与假定中未考虑分子内环化所致。如考虑内环化因素^[14],则理论曲线与实验值基本相符^[15]。

利用上述方法可以推广到较为复杂的非线型缩聚体系^[16~18]。关于辐射交联过程也可以用统计方法来处理。但是由此问题涉及线型分子的起始分布以及在交联过程中可能有裂解反应发生,因而比较复杂。相关的论述请参阅文献[1]中由陈欣芳执笔的第二章。

综上所述,统计理论可以处理一系列重要的高分子反应中的问题,它是一个强有力的理论工具。

参考文献:

- [1] 唐敖庆《高分子反应统计理论》. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Cornell; Cornell Univ Press, 1953.
- [3] 唐敖庆, 江元生, 王铭钧. 高分子通讯, 1963, 5; 35.
- [4] Tang A C, Li Z S, Sun C C, Tang X Y. Macromol, 1988, 21; 797; *ibid*, 1991, 24; 3696.
- [5] Li Z S, Ba X W, Sun C C, Tang A C, Chin Sci Bull, 1991, 36(22); 1882.
- [6] 唐敖庆, 沈家骢. 中国科学院高分子学术会议专刊, 北京: 科学出版社, 1961; 163
- [7] 唐敖庆. 中国科学, 1963, 11; 605
- [8] 吴忠文, 沈家骢, 唐敖庆. 吉林大学学报(自然科学版), 1978, (3); 75
- [9] 王霞瑜, 唐敖庆. 吉林大学学报(自然科学版), 1978, (3); 44
- [10] 朱善农. 高分子链结构, 北京: 科学出版社, 1996; 第二章: 28~100
- [11] Gordon M. Pro Roy Soc, 1962, A258; 240
- [12] Tang A C, Kiang Y S. Scientia Sinica, 1963, 12; 997
- [13] 王逢利, 马荣堂, 汤心颐, 唐敖庆. 吉林大学学报(自然科学版)1978, (4); 32
- [14] Tang A C, Li Z S, Sun C C, Tang X Y. Macromol, 1989, 22; 3424
- [15] 李泽生, 巴信武, 孙家钟, 汤心颐, 唐敖庆, 中国科学(B), 1991, (2); 118
- [16] Tang A Q, Tang X Y, Li Y W, Zao D H, Qiang B G. Proceeding of China-US Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Beijing: Science Press and New York: Van Nostrand Reinhold Co. 1981, 335
- [17] 唐敖庆, 汤心颐, 栗宜明. 吉林大学学报(自然科学版), 1982, (4); 97
- [18] Tang A C, Li Z S, Sun C C, Tang X Y. Polym Bull, 1991, 24; 3696

[注]: 在本文中, 作者名后注有年份字样, 表示该文献可以在文献[1]中查到。

- [70] Li P, Qiu K Y. *Macromolecules*, 2002, 35, 8906~8908.
- [71] Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2001, 39, 3464~3473.
- [72] 秦东奇, 钦曙辉, 丘坤元. *高等学校化学学报*, 2001, 22(5), 866-868.
- [73] Chen X P, Qiu K Y. *Chem Commun*, 2000, 233.
- [74] Chen X P, Qiu KY. *New J Chem*, 2000, 24, 865.
- [75] Li P, Qiu K Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39, 4001.
- [76] Chen X P, Qiu K Y. *Chem Commun*, 2000, 1403.

Radical Polymerization in The Presence of Amine and Living Radical Polymerization

FENG Xin-De QIU Kun-Yuan

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract: The polymerizations of vinyl monomers in the presence of amine including benzoyl peroxide-tertiary aromatic amine, organic peroxide-amine and persulfate salt-aliphatic amine redox initiation system as well as the photo-induced charge transfer polymerization of vinyl monomer as electron acceptor using amine as electron donor were reviewed. Living radical polymerization and some new initiation systems for atom transfer radical polymerization (ATRP) developed in our lab, including the C—C type compound as initiator in conjunction with Fe(III), Cu(II) catalyst in reverse ATRP; the pseudo-halo transfer in normal ATRP using Cu(S₂CNEt₂) as catalyst or in reverse ATRP using Cu(S₂CNEt₂)Cl as catalyst; the in situ ATRP using S—S type compound tetraethylthiuram disulfide (TD) as initiator and FeCl₃ or CuBr₂ as catalyst were briefly summarized.

Key words: Amine-containing redox initiation system; Photo-induced charge transfer polymerization; Living radical polymerization; Atom transfer radical polymerization; Initiating polymerization mechanism

(上接第 50 页)

Application of the Statistic Theory in Polymer Reactions

TANG Xinyi

(*Jilin University, Department of Polymer, Changchun, 130023, China*)

Abstract: The project entitled "Statistic Theory of Polycondensation, Polyaddition and Crosslinking Polymers", signed by Tang Aoqing, Shen Jiacong, Tang Xinyi, Chen Xinfang and Yan Deyue, was awarded the fourth national nature science second class prize. The basic content of the project has been reviewed briefly in this article.

Key words: Gelation; Chain length distribution; Sol gel distribution