

逐步聚合反应统计理论进展 ——递归算法

余鼎声

(北京化工学院应用化学系, 北京)

提要 本文介绍和评述了Macosko等提出的聚合反应的新统计理论——递归算法。该理论是基于逐步聚合过程的一级Markov统计特性以及这种链的递归性质。运用这种方法可以直接计算复杂的线性共聚体系的分子量、链长和序列分布等平均值, 与其它统计方法相比, 具有简单、通用性的优点。

关键词 统计理论、逐步增长聚合、递归法

由Flory奠定的逐步聚合的统计理论^[1], 是用分布函数来计算大分子的 $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 和 PDI等参数。这种经典的处理方法, 处理简单的等活性的逐步聚合反应可以取得比较好的效果。但对于复杂的多元共聚体系, 就不易建立分布函数的代数表达式, 因而给计算带来很多困难。近年来, 人们提出许多统计处理方法来表示大分子的这些平均值^[2~7]。其中Macosko和Miller发展的一种计算方法较引人注目^[5~7]。这种称为递归算法的统计方法, 扬弃了经典的分布函数处理途径, 考虑线性 Markov 链的递归性质, 然后利用概率的概念直接导出 $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 、PDI以及链长分布等表达式, 大大简化了计算过程。此法在处理聚氨酯合成等实际问题时, 还得出一些新的结果。如果进行适当的同化处理, 递归法还可适用加聚反应的过程。

颇具影响的、由G. Ordian主编的“聚合反应原理”一书^[8], 第二版时增添了递归法的内容。但该书的介绍不够系统, 且公式中尚有诸多错误之处。本文拟对递归法作一简单的介绍和评述, 文中的具体实例作了些简化处理, 俾使读者更易理解。附录对“聚合原理”一书中部分公式作了更正, 以供参

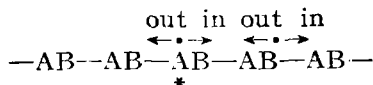
考。

一、基本概念和处理方法

由概率论的基本定律可以知道, 设有某一事件A, $\overline{A}$ 则是其对立事件; Y是一个随机变量, $E(Y)$ 则表示它的期望(或者说均值); $E(Y/A)$ 是事件A发生时Y的期望, $P(A)$ 是事件A发生的概率。那末, 期望的全概率定义为:

$$E(Y) = E(Y/A)P(A) + E(Y/\overline{A})P(\overline{A}) \quad (1)$$

下面是一种最简单的逐步聚合, 即a-AB-b型单体进行均缩聚, 可以得到以下均聚物:



我们任意(随机地)取一个A基团, 把A朝向同链节上B基团的方向定义为内向(in), 而朝相反的方向定义为外向(out); 相似地对B基团也可以这样定义。

$E(W_A^*)$ 表示A外向上聚合物链的重量期望。设A与B反应的概率为P, A不与B反应的概率就是 $(1-P)$ 。根据期望的全概

率公式(1), $E(W_A^0)$ 可以表示如下:

$$E(W_A^0) = E(W_A^0/A \text{ 与 } B \text{ 反应})P \\ + E(W_A^0/A \text{ 不与 } B \text{ 反应}) (1-P) \quad (2)$$

下面我们用“r”表示反应, “dnr”表示不反应。显然, 当A不与B反应时, $E(W_A^0)$ 为零。

$$\therefore E(W_A^0) = E(W_A^0/A \cdot r \cdot B)P \quad (3)$$

$E(W_A^0/A \cdot r \cdot B)$ 必定等于A基团相联的B基团朝内向看的分子链的重量期望:

$$E(W_A^0/A \cdot r \cdot B) = E(W_B^i) \quad (4)$$

在B基团内向上的分子链的重量期望, 也一定等于同链节上A基团外向上的重量期望加上AB单元的重量:

$$E(W_B^i) = M_{AB} + E(W_A^0) \quad (5)$$

对B基团进行同样的处理, 可得:

$$E(W_B^0) = E(W_B^0/A \cdot r \cdot B)P \\ + E(W_B^0/A \cdot \text{dnr} \cdot B) (1-P) \quad (6)$$

$$E(W_B^0/A \cdot r \cdot B) = E(W_A^i) \quad (7)$$

$$E(W_A^i) = M_{AB} + E(W_B^0) \quad (8)$$

讨论的大分子链很明显具有递归性质, 也即在分子链上任取一个起始点, 那么在分子链上其他地方总可找到一个与起始点在统计上等价的位置。Macosko方法正是利用递归性质, 用概率的期望值来描述各种大小分子链的集合。

重均分子量显然就等于AB单元的重量加上某一单元上A、B基团外向分子链重量期望的总和, 即:

$$\overline{M}_w = M_{AB} + E(W_A^0) + E(W_B^0) \quad (9)$$

重均链长(聚合度)也可仿此表示为:

$$\overline{X}_w = 1 + E(N_A^0) + E(N_B^0) \quad (10)$$

这里, $E(N)$ 表示连结链节的数量期望。

解方程(2)到(8)得:

$$E(W_A^0) = E(W_B^0) = M_{AB} \frac{P}{1-P} \quad (11)$$

$$\text{或 } E(N_A^0) = E(N_B^0) = \frac{P}{1-P}$$

$$E(W_A^i) = E(W_B^i) = M_{AB} \frac{1}{1-P} \quad (12)$$

$$\text{或 } E(N_A^i) = E(N_B^i) = \frac{1}{1-P}$$

将(11)、(12)代入(9)和(10):

$$\overline{M}_w = M_{AB} + M_{AB} \frac{P}{1-P} + M_{AB} \frac{P}{1-P} \\ = M_{AB} \frac{1+P}{1-P} \quad (13)$$

$$\text{和 } \overline{X}_w = (1+P)/(1-P)$$

在上面的计算中, 我们是随机地选择AB单元的, 这是对分子的“重均”过程, 因为分子越大, 被选用的机会越多。如果不是任意在分子中选, 而是在端基上求取向内向看的分子链的重量期望, 我们得到的就是一个“数均”的量。因为端基上有A基团, 也有B基团, 所以必须用每种类型端基的摩尔分数(在本例中为 X_A 和 X_B)加权 $E(W^i)$ 的值。

因而:

$$\overline{M}_n = X_A E(W_A^i) + X_B E(W_B^i) \quad (14)$$

$$\overline{X}_n = X_A E(N_A^i) + X_B E(N_B^i)$$

因为在本例中分子的A和B的端基数相等, $X_A = X_B = 1/2$ 。从方程(12)和(14)可以得到:

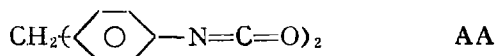
$$\overline{M}_n = \frac{1}{2} \cdot M_{AB} \cdot \frac{1}{1-P} + \\ + \frac{1}{2} \cdot M_{AB} \cdot \frac{1}{1-P} = M_{AB} \frac{1}{1-P} \quad (15)$$

$$\text{和 } \overline{X}_n = \frac{1}{1-P}$$

(13)和(15)的结果, 和由Flory分布函数求得的结果完全一致。从这个简单的例子中, 可以理解到递归法的计算过程。

二、AA、BB、CC逐步 共聚合体系

这种系统的具体实例就是热塑性聚氨酯弹性体(TPU)的制备。典型的TPU体系是由双异氰酸酯(AA)、一个短链二醇(BB)和一个长链二醇(CC)所组成:



BB和CC的羟基与AA的异氰酸酯基反应形成氨基酯链。BB和CC之间不起反应。在具体处理中,我们假定所有基团之间的反应都是独立的,以及同种类型的反应基团(A, B, C)是等活性的,但并不假定B或C与A的反应也是等活性的。

定义 p 、 q_B 、 q_C 分别表示A、B、C单体在体系中的反应程度:

$$p = \frac{A_0 - A}{A_0}, \quad q_B = \frac{B_0 - B}{B_0}, \quad q_C = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (16)$$

这里, A_0 、 B_0 、 C_0 及 A 、 B 、 C 表示反应起始时及反应到某一时刻的各种反应端基的浓度。当我们随机取一个A基团,则其 W_A^0 的值就有可能出现三种情况:

$$W_A^0 \begin{cases} 0 & \text{A不反应} \\ W_A^i & \text{A与B反应} \\ W_C^i & \text{A与C反应} \end{cases}$$

AA、BB、CC的递归方向如图1所示。

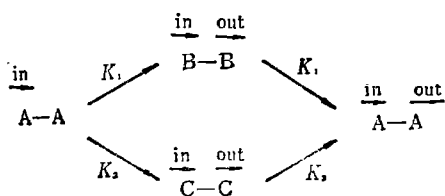


图1 AA、BB、CC的递归方向

应用方程(1)给出:

$$E(W_A^0) = E(W_B^i) p_{AB} + E(W_C^i) p_{AC} + 0(1 - p_{AB} - p_{AC}) \quad (17)$$

这里, p_{AB} 和 p_{AC} 是A分别与B和C反应的几率,显然:

$$p_{AB} + p_{AC} = p \quad (18)$$

$$p_{AB} = \frac{\text{B反应了的摩尔数}}{\text{B和C反应的总摩尔数}} \cdot p$$

$$p_{AC} = \frac{\text{C反应了的摩尔数}}{\text{B和C反应的总摩尔数}} \cdot p \quad (19)$$

所以:

$$p_{AB} = \frac{B_0 - B}{B_0 - B + C_0 - C} \cdot p = \frac{q_B B_0}{q_B B_0 + q_C C_0} \cdot p \quad (20)$$

$$p_{AC} = \frac{C_0 - C}{B_0 - B + C_0 - C} \cdot p = \frac{q_C C_0}{q_B B_0 + q_C C_0} \cdot p \quad (21)$$

根据反应的等当量原则,有:

$$A_0 p = B_0 q_B + C_0 q_C \quad (22)$$

令 $r_B = B_0/A_0$, $r_C = C_0/A_0$

因而,

$$p_{AB} = r_B q_B, \quad p_{AC} = r_C q_C \quad (23)$$

由前一节的推导,我们同样有:

$$E(W_B^i) = M_{BB} + E(W_B^0) \quad (24)$$

$$E(W_C^i) = M_{CC} + E(W_C^0) \quad (25)$$

方程(1)的全概率公式和图1的递归方向,同样可以得到:

$$\begin{aligned} E(W_B^0) &= E(W_B^0/B \cdot r \cdot \Delta) q_B \\ &\quad + E(W_B^0/B \cdot \text{d}nr \cdot \Delta) (1 - q_B) \\ &= E(W_B^0/B \cdot r \cdot \Delta) q_B \\ &= E(W_A^i) q_B \end{aligned} \quad (26)$$

同样:

$$E(W_C^i) = E(W_A^i) q_C \quad (27)$$

$$\text{还有: } E(W_A^i) = M_{AA} + E(W_A^0) \quad (28)$$

任一分子上 AA 链节的总重量期望 $E(W_{AA})$, 应该是 AA 链节重量加上与其相连的两臂上的重量期望:

$$E(W_{AA}) = M_{AA} + 2E(W_A^0) \quad (29)$$

$$E(W_{BB}) = M_{BB} + 2E(W_B^0) \quad (30)$$

$$E(W_{CC}) = M_{CC} + 2E(W_C^0) \quad (31)$$

解方程 (17)、(24)、(25) 及 (26)~(28), 代入方程 (29)~(31) 可以得到:

$$E(W_{AA}) = M_{AA} + 2\left(\frac{M + QM_{AA}}{1 - Q}\right) \quad (32)$$

$$E(W_{BB}) = M_{BB} + 2q_B\left(M_{AA} + \frac{M + QM_{AA}}{1 - Q}\right) \quad (33)$$

$$E(W_{CC}) = M_{CC} + 2q_C\left(M_{AA} + \frac{M + QM_{AA}}{1 - Q}\right) \quad (34)$$

这里, $M = M_{BB}p_{AB} + M_{CC}p_{AC}$

$$Q = q_Bp_{AB} + q_Cp_{AC}$$

重均分子量就应当为各种单元的重量期望与起始重量分数乘积的总和:

$$\bar{M}_w = \sum_{i=A,B,C} E(W_{ii})\omega_{ii} \quad (35)$$

这里, ω_{ii} 是单体的 ii 起始重量分数:

$$\omega_{ii} = \frac{M_{ii}[i]_0}{\sum_{i=A,B,C} M_{ii}[i]_0} \quad (36)$$

$[i]_0 = A_0, B_0$ 和 C_0 , 将 (32)~(34) 式

代入方程 (35), 给出:

$$\bar{M}_w = W + 2R + 2G(\omega_{AA} + \omega_{BB}q_B + \omega_{CC}q_C) \quad (37)$$

式中, $W = \sum_{i=A,B,C} \omega_{ii}M_{ii}$

$$R = \sum_{i=B,C} q_i M_{ii} \omega_{ii}$$

和 $G = (M + QM_{AA})/(1 - Q)$

为了计算数均分子量, 要进行“数均”求取过程, 即在链端基上求取重量期望, 得

到:

$$\bar{M}_n = \sum_{i=A,B,C} E(W_i^0)x_{ii} \quad (38)$$

x_{ii} 是每种类型未反应的端基的数量摩尔分数。即在一链端

$$x_{AA} = A_0(1 - p)/\Sigma$$

$$x_{BB} = B_0(1 - q_B)/\Sigma$$

$$x_{CC} = C_0(1 - q_C)/\Sigma \quad (39)$$

这里,

$$\Sigma = A_0(1 - p) + B_0(1 - q_B) + C_0(1 - q_C)$$

因而数均分子量的最后结果为:

$$\bar{M}_n = N + R' + G(x_{AA} + x_{BB}q_B + x_{CC}q_C) \quad (40)$$

这里,

$$N = \sum_{i=A,B,C} x_{ii}M_{ii}; \quad R' = \sum_{i=A,B,C} q_i M_{ii}x_{ii}$$

方程 (37) 和 (40) 是表达 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n$ 的一般式, 看起来比较复杂。为使读者对这个结果有一个具体概念, 我们作一些简化处理。设 AA、BB、CC 的结构单元的分子量相等, 即 $M_{AA} = M_{BB} = M_{CC} = M_0$, 并且在起始体系中的单体浓度 $A_0 = B_0 + C_0, B_0 = C_0$ 。

则按式 (36) 可以求出

$$\omega_{AA} = 1/2, \quad \omega_{BB} = \omega_{CC} = 1/4$$

代入式 (35):

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \frac{E(W_{AA})}{2} + \frac{E(W_{BB})}{4} + \frac{E(W_{CC})}{4} \\ &= \frac{M_0}{4} \left\{ \frac{(2 + q_B + q_C)^2}{1 - (q_B^2 + q_C^2)/2} \right\} \end{aligned} \quad (41)$$

由式 (39) 可以求出:

$$x_{AA} = 1/2; \quad x_{BB} = \frac{1}{4} \frac{(1 - q_B)}{(1 - p)};$$

$$x_{CC} = \frac{1}{4} \frac{(1 - q_C)}{(1 - p)}$$

代入式 (40), 经一系列约减可以得出:

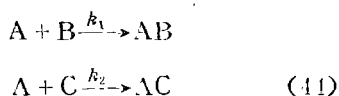
$$\bar{M}_n = \frac{M_0}{1 - p} \quad (42)$$

而多分散性指数PDI则也可以得到:

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{(1-p)}{4} \left\{ \frac{(2+q_B+q_C)^2}{1-(q_B^2+q_C^2)/2} \right\} \quad (43)$$

在上述的计算中,并没有提到这些平均性质的时间特性,也即是它们和反应时间的依数关系。事实上,时间的影响是包含在反应程度里。为了了解这些平均性质随时间变化的规律,只要求出反应程度(p 、 q_B 、 q_C)和时间的函数关系就行了。以这个体系为例,我们可以进行如下的动力学解析。

这个体系有两个反应过程:



假定所有物种都是一级反应,根据物料平衡,则有:

$$\begin{aligned} -\frac{dA}{dt} &= k_1 AB + k_2 AC; \quad -\frac{dB}{dt} = k_1 AB; \\ -\frac{dC}{dt} &= k_2 AC \end{aligned} \quad (45)$$

$$\text{因为: } A_0 - A = (B_0 - B) + (C_0 - C) \quad (46)$$

(45) 式中三个方程,仅有两个是独立的。将式(45)、(46)用反应程度表示,则有:

$$\frac{dp}{dt} = [k_1 B_0(1-q_B) + k_2 C_0(1-q_C)](1-p) \quad (47)$$

$$\frac{dq_B}{dt} = k_1 A_0(1-q_B)(1-p) \quad (48)$$

$$\frac{dq_C}{dt} = k_2 A_0(1-q_C)(1-p) \quad (49)$$

$$p = q_B r_B + q_C r_C \quad (50)$$

这个体系很容易数值积分,得到反应程度和时间的关系 $p(t)$ 、 $q_B(t)$ 和 $q_C(t)$ 。对于等活性反应, B、C 和 A 反应性相等, 则 $k_1 = k_2$

$=k$, 可得到较简单的结果:

$$p(t) = \frac{kA_0 t}{kA_0 t + 1};$$

$$q_B(t) = q_C(t) = \frac{1}{r} p(t) \quad (51)$$

这里, $r = r_B + r_C$

再看多分散性指数PDI随转化率变化的情况也很有意义。逐步聚合体系,当反应接近单体全部转化时,PDI值则趋近2,但是对不同的反应活性体系,PDI随 p 的变化规律却完全不一致,用式(37)、(40)结合动力学解析式(47)~(50),可画出不同的A对B和C的反应活性下,PDI对 p 的变化曲线,如图2所示。

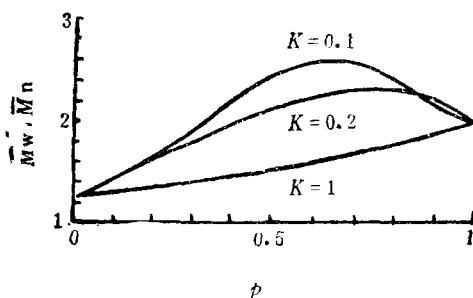
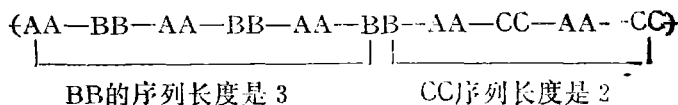


图2 各种反应活性下聚异氰酸酯分子量多分散和单体转化率的关系

$$K = k_2/k_1; \quad r_B = r_C = 0.5; \quad M_A = 1, M_B = 1, M_C = 0.1$$

由图2可见,只有等活性的反应($K=1$),PDI的增加是线性的。而非等活性反应,PDI在趋近限值2之前,都出现有比2大的最大值。 k_1 和 k_2 相差愈大,这个最大值也就大。

最后,再介绍一下如何利用递归法求取这个体系的平均序列长度。我们定义BB或CC在某一轮中的重复次数作为BB和CC的序列长度,如:



现在任意选一个A基团,它从其母体分子朝外向看BB单元的数量期望 $E(N_{A,BB})$ 应有下列几种可能值:

$$E(N_{A,BB}^0) = \begin{cases} 0 & \text{如A不反应} \\ E(N_{B,BB}^i) & \text{如A已与BB反应} \\ 0 & \text{如A已与CC反应} \end{cases}$$

应用方程(1)可以导出:

$$E(N_{A,BB}^0) = E(N_{B,BB}^i) p_{AB} \quad (52)$$

$$\text{显然: } E(N_{B,BB}^i) = 1 + E(N_{B,BB}^0) \quad (53)$$

再一次利用方程(1),可以给出:

$$E(N_{B,BB}^0) = E(N_{B,AA}^i) q_B \quad (54)$$

在同一个AA-BB链中,下面关系式肯定存在:

$$E(N_{B,AA}^i) = E(N_{A,BB}^0) \quad (55)$$

(52)~(55)式中共有4个未知数,因而可以分别解出表达式。根据数均及重均链段长度的定义,有:

$$\bar{N}_{n,BB} = 1 + E(N_{B,BB}^0) \quad (56)$$

和

$$\bar{N}_{w,BB} = 1 + 2E(N_{B,BB}^0) \quad (57)$$

由(52)~(55)式,可以求出:

$$E(N_{B,BB}^0) = \frac{p_{AB} \cdot q_B}{1 - p_{AB} \cdot q_B} = \frac{r_B q_B^2}{1 - r_B q_B^2}$$

代入式(56)、(57)可得BB和CC的平均序

列长度的最后结果:

$$\bar{N}_{n,BB} = \frac{1}{1 - r_B q_B^2}; \quad \bar{N}_{w,BB} = \frac{1 + r_B q_B^2}{1 - r_B q_B^2} \quad (58)$$

$$\bar{N}_{n,CC} = \frac{1}{1 - r_C q_C^2}; \quad \bar{N}_{w,CC} = \frac{1 + r_C q_C^2}{1 - r_C q_C^2} \quad (59)$$

式(58)和(59)的结果,比其它作者的结果^[9]更具有通用性和代表性,因为没有假定反应是达到完全转化。所以该式就是反映链段长度随转化程度的分布情况。

三、小 结

综上所述,递归统计法是基于逐步聚合过程一级 Markov 统计特性以及这种链的递归性质,运用统计概率的期望概念,求出大分子的 $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_n$ 、PDI和平均序列分布长度。此法应用于多组分的线性共聚,可以使计算大为简化,避免了导出分布函数的麻烦,也不需要诸如等活性基团、等当量配比假设的先决条件。导出结果更具普遍性。

Macosko 和 Miller的递归统计法应用于非线性的交联共缩聚反应,同样是成功的,特别适用于不等活性体系的处理。本文不再赘述,请参阅有关文献^[10,11]。

附录:(G. Odian的“聚合反应原理”原著第95页,中译本第66页)上,若干公式的订正。

公 式	误	正
(2-115)	$U = 2W_A = \frac{2M_0 + (P_B M_0 + P_C M_0)}{1 - (P_B^2 + P_C^2)/2}$	$U = 2W_A' = \frac{2M_0 + (P_B M_0 + P_C M_0)}{1 - (P_B^2 + P_C^2)/2}$
(2-116)	$\bar{M}_w = \frac{W_A}{2} + \frac{W_B}{2} + \frac{W_{B'}}{2}$	$\bar{M}_w = \frac{W_A}{2} + \frac{W_B}{4} + \frac{W_{B'}}{4}$
(2-117)	$\bar{M}_w = \frac{M_0}{4} \left\{ \frac{(2 + P_B + P_{B'})}{1 - (P_B^2 + P_{B'}^2)/2} \right\}$	$\bar{M}_w = \frac{M_0}{4} \left\{ \frac{(2 + P_B + P_{B'})^2}{1 - (P_B^2 + P_{B'}^2)/2} \right\}$
(2-29)	$\bar{M}_n = \frac{M_0}{(1-P)}$	$\bar{M}_n = \frac{M_0}{(1-P_A)}$
(2-118)	$PDI = \frac{(1-P_A)}{4} \left\{ \frac{(2 + P_B + P_{B'})}{1 - (P_B^2 + P_{B'}^2)/2} \right\}$	$PDI' = \frac{(1-P_A)}{4} \left\{ \frac{(2 + P_B + P_{B'})^2}{1 - (P_B^2 + P_{B'}^2)/2} \right\}$

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, Ch 8.
- [2] Case, L. C., *J. Polym. Sci.*, 1958, 29, 455.
- [3] Lowry G. G., "Markov Chain and Monte Carlo Calculations in Polymer Science", Marcel Dekker, New York, 1969.
- [4] Peller, L., *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 2976.
- [5] Lopez-Serrano, F., Castro, J. M., Macosko, C. W. and Tirrell, M., *Polymer*, 21, 1980, 263.
- [6] Macosko, C. W. and Miller, D. R., *Macromolecules*, 1976, 9, 199.
- [7] Ozizmir, E. and Odian, G., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 2281.
- [8] Odian, G. "Principles of Polymerization" Second Ed. McGraw-Hill, Inc, New York, 1981.
- 李弘、黄文强、顾忠伟等译, "聚合反应原理", 科学出版社, 1987.
- [9] Peebles Jr, L. H., *Macromolecules*, 1974, 7, 872.
- [10] Miller, D. R. and Macosko, C. W., *Macromolecules*, 1980, 13, 1063.
- [11] Miller, D. R. and Macosko, C. W., *Macromolecules*, 1978, 11, 656.

Progress in Statistical Theory on the Step-Growth Polymerization—The Recursive Approach

Yu Dingsheng

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

Summary A new statistical theory on the Step-Growth Polymerization—recursive approach developed by Macosko and Miller has been introduced and reviewed. The approach relies on the first order Markovian statistical character of Step-Growth Polymerization process and on the recursive nature of this type of chain. It is applicable to calculate directly average values of molecular weight, chain length and sequence distribution in complex linear copolymerization system. This method has the advantages of simplicity and universality compared with other methods.

Key Words Statistical Theory, Step-Growth Polymerization, Recursive Approach

(上接第26页)

The synthesis of insect sex pheromones on solid phase

Chen Jiawei

(Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan)

Summary This review covers the development, recent research progress about the synthesis of insect sex pheromones on solid phase. C. C. Leznoff, et. al. have synthesized a large scale of insect sex pheromones on solid phase. He used polymeric trityl chloride as monofunctional protecting reagent of diol. But Chan Tak Hang, et. al. changed the polymeric protecting reagent into polymer-bound triphenyl chlorosilane. Its yield is higher than before. Chen Jia Wei, et. al. modified above two methods: simplified the steps, only seized the key step on solid phase. The yield also increased much more than above route.

Key words polymer-support, solid phase synthesis, polymeric wittig reagent, polymeric protecting reagent, insect sex pheromone