

基于 Maple 软件辅助绘制自由基二元共聚曲线的研究

朱从山 *

(佳易容聚合物(上海)有限公司, 上海 200241)

摘要:运用数据处理软件(maple)对经典的自由基二元聚合公式进行图形绘制,得到了二元单体之间共聚关系的三组图。一是二元单体的自由基共聚曲线图 F_1-f_1 ,二是聚合物中单体平均组成(F_p)与投料单体浓度(f_1)的关系曲线图,三是聚合物转化率(C)与投料单体(f_1)的关系曲线图。通过二组具有代表性的共聚实例,分别是有恒比点的非理想共聚(苯乙烯-丙烯腈共聚物)和非理想非恒比共聚(苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)展现了绘图步骤和分析了不同竞聚率情况下的聚合物转化过程。

关键词:Maple 软件; 自由基共聚; 转化率; 竞聚率

引言

高分子聚合物包括均聚物和共聚物,常见的均聚物有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),聚苯乙烯(PS)等。但是高分子的均聚物种类有限,一种单体只能合成出一种均聚物,通过与第二、三单体共聚,可以增加聚合物的种类,同时使一部分不能均聚的单体形成共聚物。由此可以改进高分子聚合物的结构性能、增加品种、扩大应用范围^[1]。

聚合物的结构和性能与参加反应的单体种类有密切关系。均聚物的大分子链中只有一种结构单元,因此聚合物的性能主要由该结构单元的结构决定。共聚物的性能既不同于均聚物,又不同于由几种均聚物组成的混合物,它具有两种均聚物性能的均匀综合和互补。因此,共聚合反应的一个很重要的意义在于它是聚合物改性的一种重要手段。例如,聚苯乙烯是一种抗冲击强度低、耐溶剂性能差的易碎塑料,因此实际应用受到很大的限制。苯乙烯与丙烯腈共聚可提高苯乙烯均聚物的冲击强度和耐溶剂性能^[2]。

二元共聚理论研究较为成熟,且现有的理论公式具有很强的实际指导意义。但是由于公式复杂,通过手工取点作图非常麻烦,给研究人员带来很大的困难。

Maple 软件是目前世界上最为通用的数学和工程计算软件之一,在数学和科学领域享有盛誉,有“数学家的软件”之称。Maple 具有强大的数值计算能力和图形处理能力,内置超过 5000 个计算命令,数学和分析功能覆盖几乎所有的数学分支,如微积分、微分方程、特殊函数、线性代数、图像声音处理、统计等。它可以借助键盘和显示器代替原来的笔和纸进行各种科学计算、数学推理、猜想的证明以及智能化文字处理^[3~6]。

如何运用数据处理软件(Maple)对经典的自由基二元聚合公式进行计算推导和绘图,描述二元自由基聚合单体的聚合行为是本文的讨论重点。

1 理论模型

1.1 共聚物组成微分方程

在一定的单体配料比下,大分子链上两种结构单元的比例因单体结构的差异而不同。活性高的单体较活性低的单体更容易通过链增长反应连接到大分子链上。这就导致了两种单体消耗速率的差异,使反

应物中两种单体浓度的比例发生变化。反应物浓度的变化又会导致反应速率的变化,使下一时刻连接到大分子链上的两种结构单元的比例发生变化。通常将大分子链上两种结构单元的比例称为共聚物组成。显然共聚物组成与原料组成都和参加共聚反应的两种单体结构有关,而且随反应时间变化,因此,共聚物组成包括瞬间组成和平均组成。

20 世纪 40 年代初期,Mayo 等^[7]对共聚物组成问题进行了系统的研究,采用动力学法推导出共聚物组成微分方程。

在推导共聚物组成方程前做下列假设:

(1)等活性理论;(2)活性链的反应活性仅由链末端结构单元的结构决定,与前末端(倒数第二个)结构单元的结构无关;(3)聚合反应不可逆,无解聚反应;(4)共聚物聚合度很大,引发和终止反应对共聚物组成无影响;(5)稳态理论。

两种单体进行自由基共聚合反应的机理与自由基均聚合一样,也可以分为链引发、链增长、链终止三步基元反应。

定义参数竞聚率 r_1 和 r_2 为:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

共聚物组成微分方程如下:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

它描述了某一瞬间当原料组成为 $[M_1]:[M_2]$ 时,连接到大分子上的两种单体摩尔比为 $d[M_1]:d[M_2]$,即该瞬间的共聚物组成。随着原料组成的变化,共聚物组成也相应变化。

设某一瞬间 M_1 在原料中占单体总量的摩尔分数为 f_1 , M_2 在原料中的摩尔分数为 f_2 。此原料组成时生成的大分子中单体 M_1 的结构单元占结构单元总数的摩尔分数为 F_1 、单体 M_2 的结构单元占结构单元总数的摩尔分数为 F_2 。则得到以摩尔分数表示的共聚物组成微分方程:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

1.2 共聚物组成与转化率的函数关系

许多共聚物在应用中的最优性能并不是在恒比点处的共聚物组成,因此研究人员进行共聚物合成设计的时候,需要控制共聚物组成以达到目的。通过对共聚物组成与转化率函数关系的研究,研究人员可以预测出当转化率进行到何种程度时,共聚物组成会有较大变化,进而进行控制。

Meyer、Kruse 等^[8~10]通过对共聚体系物料衡算,并对共聚物组成微分方程进行积分,建立了单体组成 f_1 、共聚物瞬间组成 F_1 、共聚物平均组成 F_1 、单体起始组成 f_{10} 与单体转化率 C 之间的函数关系式。其方法是,假定体系内反应初始含有单体 1 为 M_1 摩尔,单体 2 为 M_2 摩尔,两种单体总量为 M 摩尔。得到单体组成和共聚物组成随转化率变化的关系式:

$$\int_{M^0}^M \frac{dM}{M} = \int_{f_1^0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1}$$

式中, f_1^0 、 M^0 是 f_1 与 M 的初始值。

Meyer 等通过积分,得出如下结果:

$$C = 1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{f_1^0} \right]^\alpha \left[\frac{f_1}{f_2^0} \right]^\beta \left[\frac{f_1^0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma$$

方程中上标 0 表示始态, α 、 β 、 γ 、 δ 为四个常数,分别定义如下:

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2} \qquad \beta = \frac{r_1}{1 - r_1}$$
$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \qquad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

1.3 共聚物的平均组成与单体组成变化方程

多数共聚反应最终得到的产物是不同时刻生成的不同瞬间组成的大分子的混合物,因此体系内存在共聚物组成的分布。通常在实际应用中采用共聚物的平均组成表示聚合物中两种单体相应的比例,如对共聚物中单体 1 的比例,可用下式表示:

$$\overline{F}_1=\frac{M_1^0-M_1}{M_0-M}=\frac{f_1^0-(1-C)f_1}{C}$$

2 图形绘制步骤及编程代码

由于 Maple 软件限制,在设置参数时,字母上下标带有一定的函数意义,故在设置聚合参数时候,有一些变化。软件中具体参数解释如下:

- 单体 1 的竞聚率:“ r_1 ”的输入为“ $r1$ ”;
- 单体 2 的竞聚率:“ r_2 ”的输入为“ $r2$ ”;
- 单体 1 的初始投料物质的量浓度:“ f_1^0 ”的输入为“ $f10$ ”;
- 单体 2 的初始投料物质的量浓度:“ f_2^0 ”的输入为“ $f20$ ”;
- 单体 1 的物质的量浓度:“ f_1 ”的输入为“ $f1$ ”;
- 单体 2 的物质的量浓度:“ f_2 ”的输入为“ $f2$ ”;
- 单体 1 在共聚物中的组分:“ F_1 ”的输入为“ $F1$ ”;
- 单体 2 在共聚物中的组分:“ F_2 ”的输入为“ $F2$ ”;
- 单体 1 的恒比点物质的量浓度:“ $f1h$ ”;
- 单体 1 在共聚物中的平均组成:“ Fp ”。

2.1 设置软件中的参数值

$$r1:='? ', r2:='? ', f10:='? ' \tag{1}$$

2.2 软件自动根据公式计算其它参数值

$$f20:=1-f10 \tag{2}$$

$$f1:= 'f1'; f2:=1-f1 \tag{3}$$

$$f1h:=\frac{1-r1}{2-r1-r2} \tag{4}$$

$$\alpha:=\frac{r2}{1-r2} \tag{5}$$

$$\beta:=\frac{r1}{1-r1} \tag{6}$$

$$\lambda:=\frac{(1-r1r2)}{(1-r1)(1-r2)} \tag{7}$$

$$\delta:=\frac{(1-r2)}{2-r1-r2} \tag{8}$$

2.3 软件自动根据公式绘制图形

(1) F_1 - f_1 曲线

$$F1:=\frac{r_1f1^2+f1f2}{r1f1^2+2f1f2+r2f2^2} \tag{9}$$

$$plot(F1,f1=1\dots 0) \tag{10}$$

(2) C - f_1 曲线

$$C:=1-\frac{f1^\alpha}{f10}\frac{f2^\beta}{f20}\frac{f10-\delta^\lambda}{f1-\delta} \tag{11}$$

$$plot(C, f1=0\cdots 0.59)$$

(12)

(3) Fp - f_1 曲线

$$Fp := \frac{f10 - f1 + Cf1}{C}$$

(13)

$$plot(Fp, f1=0\cdots 1)$$

(14)

在下文中虚线框图为软件界面截图,虚线框内黑色字体为输入公式,蓝色字体为软件自动计算得出,红色曲线为软件自动绘制。

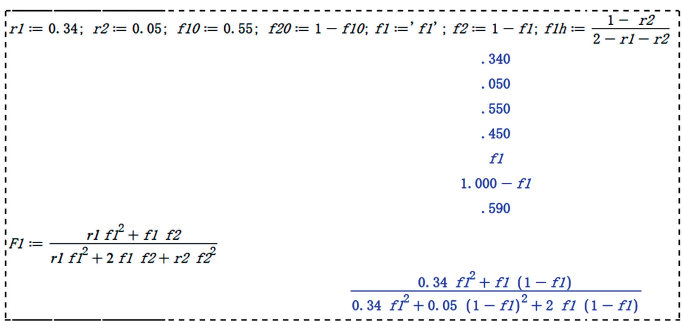
3 绘制实例

根据其两种单体之间竞聚率的条件,把聚合行为划分为交替共聚,理想共聚(理想恒比共聚、理想非恒比共聚)和非理想共聚(有恒比点非理想共聚、非恒比非理想共聚)。交替共聚和理想共聚情况比较简单,下文就非理想共聚进行举例展示。

3.1 苯乙烯-丙烯腈共聚物

选取的实例研究为苯乙烯-丙烯腈共聚物。其共聚行为是有恒比点的非理想共聚。本研究初始投料设置为 $f_1^0=0.55$,其投料点在其恒比点之下,观察聚合行为学的变化。

3.1.1 共聚物组成微分方程的计算和绘制 设置起始条件: $r_1=0.34, r_2=0.05, f_1^0=0.55$



通过 Maple 软件计算其恒比点为 0.59。本研究初始投料设置为 $f_1^0=0.55$,其投料点在其恒比点之下,根据“上线下行,下线上行”规则,其 f_1 会从 0.55 下降到 0。

图 1 为软件绘制的苯乙烯-丙烯腈共聚物的 F_1 - f_1 曲线图。

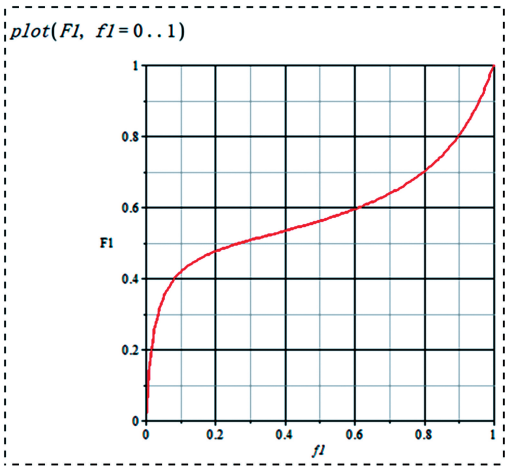


图 1 苯乙烯-丙烯腈共聚物的 F_1 - f_1 曲线图
Figure 1 F_1 - f_1 curve of styrene-acrylonitrile copolymer

3.1.2 共聚物组成与转化率方程的计算和绘制 图 2 为 $C-f_1$ 曲线图,转化率从 0 上升到 1 对应着 f_1 从 0.55 下降到 0。从上图可以看见,转化率为 90%时候, f_1 已经下降到了 0.4。

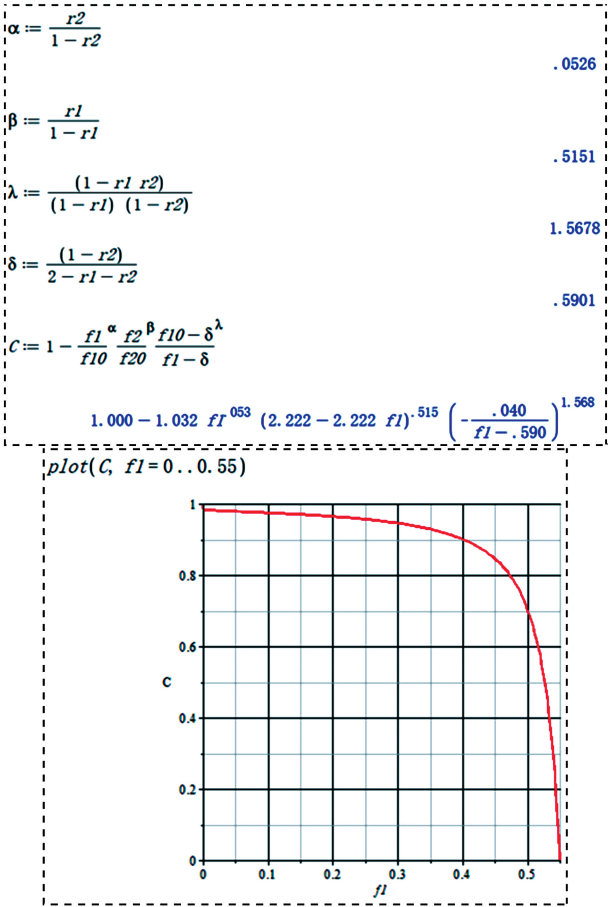


图 2 苯乙烯-丙烯腈共聚物的 $C-f_1$ 曲线图

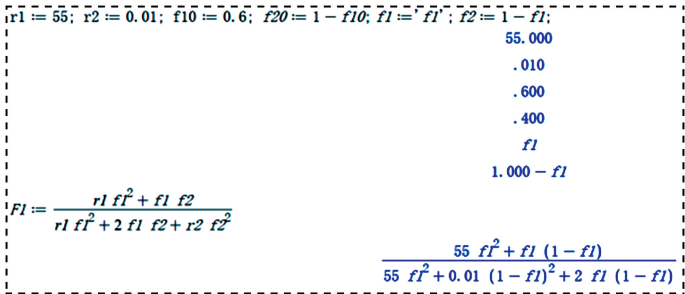
Figure 2 $C-f_1$ curve of styrene-acrylonitrile copolymer

3.1.3 共聚物平均组成与单体组成的计算和绘制 图 3 为 $Fp-f_1$ 曲线图, f_1 从 0.55 下降到 0 对应着共聚物中苯乙烯单元平均组成 Fp 从 0.578 下降到 0.55。从上图可以看见,合成的聚合物是存在着不同苯乙烯单元含量的高分子混合物,其苯乙烯单元组分波动范围大约是 0.578 到 0.55。

3.2 苯乙烯-乙酸乙酯共聚行为

本次实例研究的是非理想非恒比共聚。

3.2.1 共聚物组成微分方程的计算和绘制 设置起始条件: $r_1=55, r_2=0.01, f_1^0=0.6$ 。



本研究初始投料设置为 $f_1^0=0.6$,其反应无恒比点,根据“上线下行,下线上行”规则,其 f_1 会从 0.6 下降到 0。

图 4 为软件绘制的苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的 F_1 - f_1 曲线图。

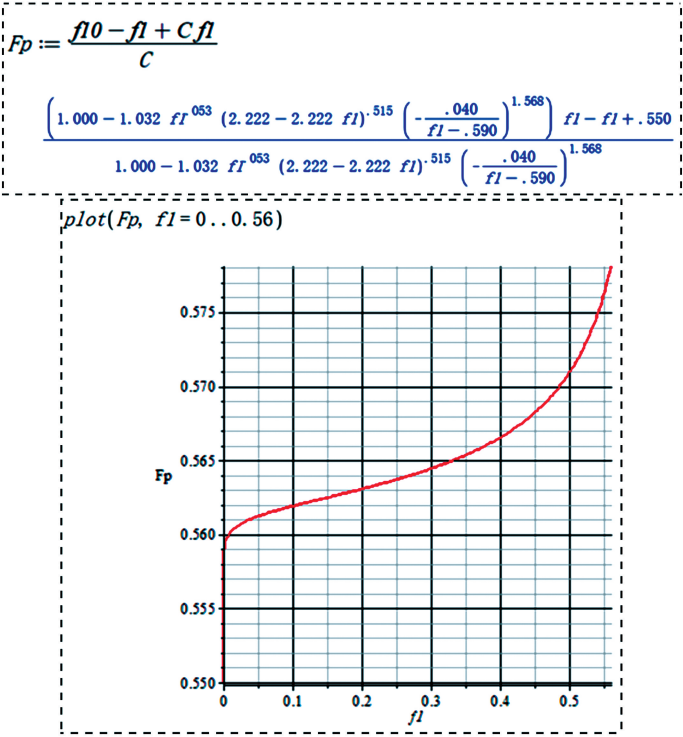


图 3 苯乙烯-丙烯腈共聚物的 F_p - f_1 曲线图
Figure 3 F_p - f_1 curve of styrene-acrylonitrile copolymer

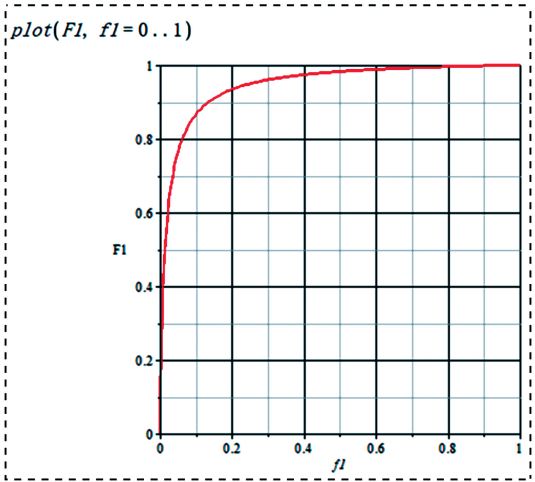


图 4 苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的 F_1 - f_1 曲线图
Figure 4 F_1 - f_1 curve of styrene-vinyl acetate copolymer

3.2.2 共聚物组成与转化率方程的计算和绘制 图 5 为 C - f_1 曲线图,转化率从 0 上升到 1 对应着 f_1 从 0.6 下降到 0。从上图可以看见,转化率为 63%时候, f_1 已经几乎下降为 0。聚合后期剩下的全是乙酸乙烯酯单体,聚合物将是乙酸乙烯酯的均聚物。

3.2.3 共聚物平均组成与单体组成的计算和绘制 图 6 为 F_p - f_1 曲线图, f_1 从 0.6 下降到 0 对应着共聚物中苯乙烯单元平均组成 F_p 从 0.985 下降到 0.6。从上图可以看见,合成的聚合物中苯乙烯单元组分波动范围非常大。

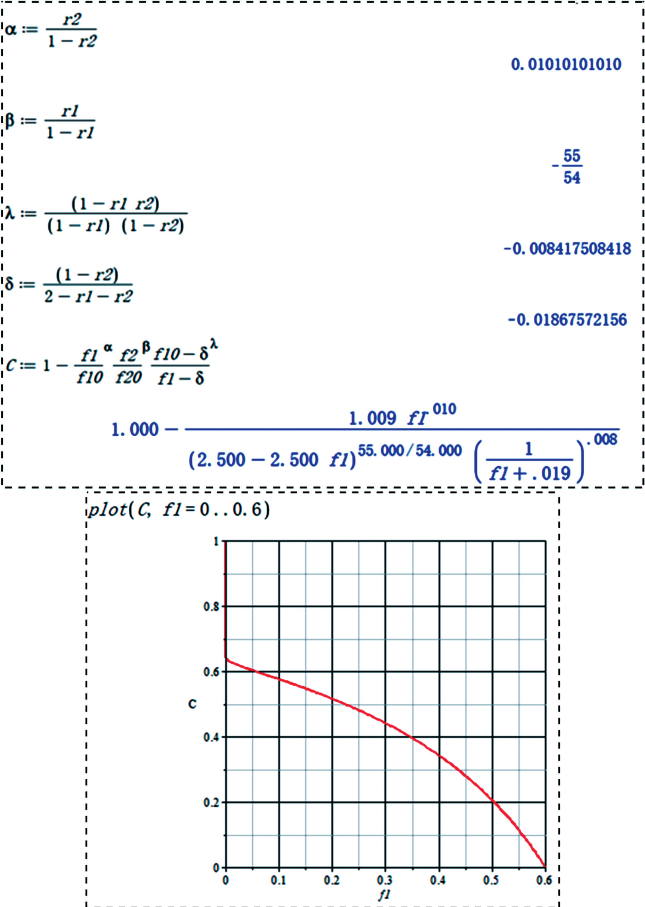


图 5 苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的 C - f_1 曲线图

Figure 5 C - f_1 curve of styrene-vinyl acetate copolymer

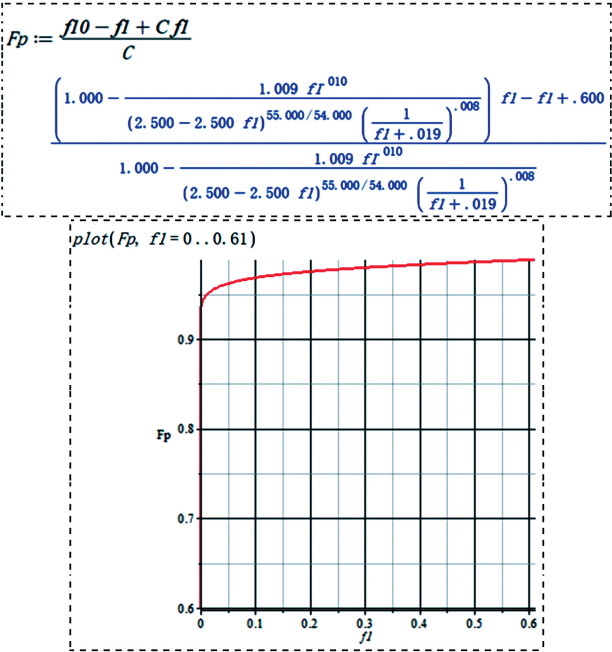


图 6 苯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的 Fp - f_1 曲线图

Figure 6 Fp - f_1 curve of styrene-vinyl acetate copolymer

4 结 论

数据处理软件(Maple)可以非常方便地对经典的自由基二元聚合公式进行计算和绘图,避免了大量的人工计算和取点绘图,提高了研究效率和准确性。通过二组实例展现了二元单体共聚关系曲线图(F_1-f_1 , $Fp-f_1$, $C-f_1$)的绘制。Maple 软件将复杂的自由基聚合机理公式做成图表形式,以利于老师教学和工业研究人员对单体之间的聚合反应理解的更加直观清晰,同时为“控制转化率法”控制自由基聚合共聚物组成提供参考。

参考文献:

- [1] 潘祖仁.《高分子化学》. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 复旦大学高分子系高分子教研室.《高分子化学》. 上海: 复旦大学出版社, 1995.
- [3] 何青, 王丽芬. Maple 教程. 北京: 科学出版社, 2006.
- [4] 李静, 滕兴虎. 大学数学, 2014, S1: 95~97.
- [5] 焦志莲. 现代计算机(专业版), 2016, 34: 26~29.
- [6] 石秋忠, 周颖华, 云志. 计算机与应用化学, 2009, 10: 1329~1336.
- [7] Mayo F R, Lewis F M. J Am Chem Soc, 1944, 66: 1594.
- [8] Meyer V E, Chan R K S. Polym Prepr, 1967, 8(1): 209.
- [9] Meyer V E, Lowry G G. J Polym Sci, A3, 1965: 2843.
- [10] Kruse R L. J Polym Sci, 1967, B5: 437.

Study on the Drawing of Free Radical Binary Copolymerization Curve Based on Maple Software

ZHU Cong-shan*

(*Fine-Blend Polymer (Shanghai) Co., LTD., Shanghai 200241, China*)

Abstract: The classical free radical binary polymerization formula was processed by data processing software (maple), and three sets of graphs of copolymerization relationship between binary monomers were calculated and plotted. The first graph is the free radical copolymerization curve F_1-f_1 (monomer unit concentration-monomer concentration) of the binary monomer, the second graph is the relationship between the average monomer composition (Fp) and the f_1 , and the third graph is the relationship between polymer conversion rate (C) and f_1 . Through two groups of representative copolymerization examples, non-ideal copolymer (styrene-acrylonitrile copolymer) with constant ratio point and non-ideal non-constant ratio copolymer (styrene-vinyl acetate copolymer) respectively, the mapping steps were showed and the polymer conversion process under different race polymerization rate was analyzed.

Key words: Maple software; Free radical copolymerization; Conversion; Reactivity ratio