

一类三元共聚反应的拟二元化处理方法和简单稳态假定下的三元共聚的可拟二元化特性

张国平

(浙江巨化技术中心有限公司, 国家氟材料工程技术研究中心, 衢州 324004)

摘要:对一类两种主单体比例保持恒定, 微量或少量第三单体参与的改性三元共聚体系, 采用了将两种主单体视为一种单体, 微(少)量第三单体与此“主单体”进行拟二元共聚的处理方式, 分别用动力学概念推导法和从三元共聚简易组成式直接导出法, 推得拟二元共聚等效竞聚率计算式, 两种方法所得结果一致。对文献报道的一些三元共聚实例进行了计算, 证实了本文方法的正确性。如此不仅简化了此类三元共聚组成的计算, 并能指导第三单体的选择, 便于建立反应器模型, 预测第三单体含量变化、指导选择合理的添加方式。亦发现简单稳态假定下的三元共聚具有“可拟二元化”特性。

关键词:三元共聚; 拟二元共聚; 等效竞聚率; 简单稳态假定; 模拟

一般情况下, 标准或简易的三元共聚组成微分式均需要知道六个竞聚率数据, 这一点时常不能满足^[1~5]; 另外由于计算式复杂, 用于建立反应器模型需要纳入其它变量时一般难以得到解析解。在一类以微量或少量第三单体参与的改性三元共聚体系(如全氟烷基乙烯基醚、全氟烷基乙烯、六氟丙烯等参与的乙烯-四氟乙烯、四氟乙烯-偏氟乙烯等共聚体系), 两种主单体连续供应, 基本保证二者比例恒定, 第三单体多简单采用一次或分次添加。对此类三元共聚反应, 本文采用了将两种主单体视为一种单体, 微(少)量第三单体与此“主单体”进行拟二元共聚的处理方式, 分别用动力学概念推导法和从三元共聚简易组成式直接导出法, 推得拟二元共聚等效竞聚率计算式, 两种方法所得结果一致。

1 理论

1.1 动力学概念推导法

将 1、2 两种主单体视为一种单体(给予编号: 0), 不考虑前末端基效应且长链假定成立的前提下:

$$[M_0] = [M_1] + [M_2] \quad (1)$$

$$[M_0^*] = [M_1^*] + [M_2^*] \quad (2)$$

$$f_1 = [M_1]/[M_0] \quad (3)$$

$$f_2 = [M_2]/[M_0] \quad (4)$$

$$f_1^* = [M_1^*]/[M_0^*] \quad (5)$$

$$f_2^* = [M_2^*]/[M_0^*] \quad (6)$$

九个增长反应和速度见表 1。

将上述三元共聚视为单体 0、3 之间的二元共聚, 则除 R_{33} 外, 另外三个增长速度和速度常数分别为

$$R_{00} = R_{11} + R_{12} + R_{21} + R_{22} = (k_{11}f_1\dot{f}_1 + k_{12}f_2\dot{f}_1 + k_{21}f_1\dot{f}_2 + k_{22}f_2\dot{f}_2)[M_0^*][M_0] = k_{00}[M_0^*][M_0] \quad (16)$$

$$R_{03} = R_{13} + R_{23} = (k_{13}\dot{f}_1 + k_{23}\dot{f}_2)[M_0^*][M_3] = k_{03}[M_0^*][M_3] \quad (17)$$

$$R_{30} = R_{31} + R_{32} = (k_{31}f_1 + k_{32}f_2)[M_3^*][M_0] = k_{30}[M_3^*][M_0] \quad (18)$$

因第三单体少量或微量, 忽略第三单体自由基对主单体自由基浓度的影响, 故稳态假定

表 1 九个增长反应和速度
Table 1 Nine increase reaction and their rates

增长反应	速度
$M_1^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1^{\cdot}$	$R_{11} = k_{11} [M_1^{\cdot}] [M_1] = k_{11} f_1 f_1^{\cdot} [M_0^{\cdot}] [M_0]$ (7)
$M_1^{\cdot} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2^{\cdot}$	$R_{12} = k_{12} [M_1^{\cdot}] [M_2] = k_{12} f_2 f_1^{\cdot} [M_0^{\cdot}] [M_0]$ (8)
$M_1^{\cdot} + M_3 \xrightarrow{k_{13}} M_3^{\cdot}$	$R_{13} = k_{13} [M_1^{\cdot}] [M_3] = k_{13} f_1^{\cdot} [M_0^{\cdot}] [M_3]$ (9)
$M_2^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_1^{\cdot}$	$R_{21} = k_{21} [M_2^{\cdot}] [M_1] = k_{21} f_1 f_2^{\cdot} [M_0^{\cdot}] [M_0]$ (10)
$M_2^{\cdot} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} M_2^{\cdot}$	$R_{22} = k_{22} [M_2^{\cdot}] [M_2] = k_{22} f_2 f_2^{\cdot} [M_0^{\cdot}] [M_0]$ (11)
$M_2^{\cdot} + M_3 \xrightarrow{k_{23}} M_3^{\cdot}$	$R_{23} = k_{23} [M_2^{\cdot}] [M_3] = k_{23} f_2^{\cdot} [M_0^{\cdot}] [M_3]$ (12)
$M_3^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{31}} M_1^{\cdot}$	$R_{31} = k_{31} [M_3^{\cdot}] [M_1] = k_{31} f_1 [M_3^{\cdot}] [M_0]$ (13)
$M_3^{\cdot} + M_2 \xrightarrow{k_{32}} M_2^{\cdot}$	$R_{32} = k_{32} [M_3^{\cdot}] [M_2] = k_{32} f_2 [M_3^{\cdot}] [M_0]$ (14)
$M_3^{\cdot} + M_3 \xrightarrow{k_{33}} M_3^{\cdot}$	$R_{33} = k_{33} [M_3^{\cdot}] [M_3]$ (15)

$$k_{12} [M_1^{\cdot}] [M_2] = k_{21} [M_2^{\cdot}] [M_1]$$
 (19)

所以

$$\frac{f_1^{\cdot}}{f_2^{\cdot}} = \frac{[M_1^{\cdot}]}{[M_2^{\cdot}]} = \frac{k_{21} [M_1]}{k_{12} [M_2]} = \frac{k_{21} f_1}{k_{12} f_2}$$
 (20)

因

$$f_1^{\cdot} + f_2^{\cdot} = 1$$
 (21)

所以

$$f_1^{\cdot} = \frac{k_{21} f_1}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2}$$
 (22)

$$f_2^{\cdot} = \frac{k_{12} f_2}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2}$$
 (23)

代入(16)、(17)得

$$k_{00} = \frac{r_{12} f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_{21} f_2^2}{r_{12} f_1 / k_{11} + r_{21} f_2 / k_{22}}$$
 (24)

$$k_{03} = \frac{r_{12} f_1 / r_{13} + r_{21} f_2 / r_{23}}{r_{12} f_1 / k_{11} + r_{21} f_2 / k_{22}}$$
 (25)

其中

$$r_{12} = k_{11} / k_{12}, r_{21} = k_{22} / k_{21}, r_{13} = k_{11} / k_{13}, r_{31} = k_{33} / k_{31}, r_{23} = k_{22} / k_{23}, r_{32} = k_{33} / k_{32}$$

我们发现,许多文献都得到了类似的二元共聚的 k_{00} (k_p)、 $f_i^{\cdot}$ 计算式^[6~14],这也是拟动力学速率常数法(又名拟均聚法、表观动力学速率常数法等)的标准处理方法。

进一步可得拟二元竞聚率 r_{03} 、 r_{30}

$$r_{03} = \frac{k_{00}}{k_{03}} = \frac{r_{12} f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_{21} f_2^2}{r_{12} f_1 / r_{13} + r_{21} f_2 / r_{23}}$$
 (26)

$$r_{30} = \frac{k_{33}}{k_{30}} = \frac{k_{33}}{f_1 k_{31} + f_2 k_{32}} = \frac{1}{f_1 / r_{31} + f_2 / r_{32}}$$
 (27)

拟二元竞聚率 r_{03} 计算式与二元共聚下的表观链转移常数计算式本质类似^[15]。

套用标准二元共聚组成 Mayo-Lewis 微分式,则拟二元共聚组成式

$$\frac{d[M_0]}{d[M_3]} = \frac{r_{03} [M_0]^2 + [M_0] [M_3]}{r_{30} [M_3]^2 + [M_0] [M_3]}$$
 (28)

1.2 从三元共聚简易组成式推导

注意到前述近似的稳态假定实际就是三元共聚简单稳态假定 ($R_{12} = R_{21}$, $R_{13} = R_{31}$, $R_{23} = R_{32}$), 故猜想从基于简单稳态假定的三元共聚简易组成式出发, 应得到同样结果。

三元共聚简易组成微分式^[2~5]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]\{[M_1] + [M_2]/r_{12} + [M_3]/r_{13}\}}{[M_2]r_{21}/r_{12}\{[M_1]/r_{21} + [M_2] + [M_3]/r_{23}\}} \quad (29)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{[M_1]\{[M_1] + [M_2]/r_{12} + [M_3]/r_{13}\}}{[M_3]r_{31}/r_{13}\{[M_1]/r_{31} + [M_2]/r_{32} + [M_3]\}} \quad (30)$$

作(1)、(3)、(4)同样的设定, 则

$$d[M_0] = d[M_1] + d[M_2] \quad (31)$$

$$\frac{d[M_0]}{d[M_3]} = \frac{[M_1]\{[M_1] + [M_2]/r_{12} + [M_3]/r_{13}\} + [M_2]r_{21}/r_{12}\{[M_1]/r_{21} + [M_2] + [M_3]/r_{23}\}}{[M_3]r_{31}/r_{13}\{[M_1]/r_{31} + [M_2]/r_{32} + [M_3]\}} \quad (32)$$

(1)、(3)、(4)式代入并化简得:

$$\frac{d[M_0]}{d[M_3]} = \frac{\frac{r_{12}f_1^2 + 2f_1f_2 + r_{21}f_2^2}{r_{12}f_1/r_{13} + r_{21}f_2/r_{23}}[M_0]^2 + \frac{r_{12}f_1/r_{13} + r_{21}f_2/r_{23}}{r_{12}f_1/r_{13} + r_{12}r_{31}f_2/(r_{13}r_{32})}[M_0][M_3]}{\frac{1}{f_1/r_{31} + f_2/r_{32}}[M_3]^2 + [M_0][M_3]} \quad (33)$$

由于前述简单稳态假定隐含了^[2~5]

$$r_{21}r_{13}r_{32} = r_{12}r_{23}r_{31} \quad (34)$$

即

$$r_{21}/r_{23} = r_{12}r_{31}/(r_{13}r_{32}) \quad (35)$$

故(33)中

$$\frac{r_{12}f_1/r_{13} + r_{21}f_2/r_{23}}{r_{12}f_1/r_{13} + r_{12}r_{31}f_2/(r_{13}r_{32})} = 1 \quad (36)$$

所以

$$\frac{d[M_0]}{d[M_3]} = \frac{\frac{r_{12}f_1^2 + 2f_1f_2 + r_{21}f_2^2}{r_{12}f_1/r_{13} + r_{21}f_2/r_{23}}[M_0]^2 + [M_0][M_3]}{\frac{1}{f_1/r_{31} + f_2/r_{32}}[M_3]^2 + [M_0][M_3]} \quad (37)$$

(37)和标准二元共聚组成 Mayo-Lewis 微分式形式一致, 简单对比可得和前述(26)、(27)同样的拟二元共聚竞聚率 r_{03} 、 r_{30} 结果。

2 讨论

在 $r_{03} \approx 1/r_{30}$, 或者一般三元共聚 $[M_3] \ll [M_0]$, 而 $r_{03} > 1$, $r_{30} < 1$ 或者 $\ll 1$ 等情况下, 拟二元共聚式可进一步简化到二元理想共聚的极简形式:

$$\frac{d[M_0]}{d[M_3]} = r_{03} \frac{[M_0]}{[M_3]} \quad (38)$$

这样可以大大简化反应器建模^[16]。

由于上述 1.2 的推导没有作第三单体微量的假定, 三种单体地位一致, 所以上述结果表明, 对于简单稳态假定下的三元共聚, 可以将任意两种单体视为一种单体后再与第三种单体作拟二元共聚处理, 即具有“可拟二元化特性”。简易三元共聚组成微分方程的适用性在 20 世纪 60 年代曾引起了广泛的讨论和辩论, 但这一特点似乎没有被提到过。

现用本文方法就文献^[17~19]报道的部分体系做一个对比计算,结果见表 2、表 3,可见本文方法的正确性。表 2 计算相关实例及所用的竞聚率数据全部来自文献^[17,18];表 3 相关例子则来自文献^[19]P131 表 4-2,计算所用的竞聚率则全部来自其 P132 表 4-3。

表 2 VDF/TFE/PMVE 三元共聚组成计算结果对比				
Table 2 Comparison of the calculation results of VDF/TFE/PMVE terpolymerization				
样品编号	单体投料组成 VDF/TFE/PMVE	共聚物组成(mol)		
		¹⁹ F-NMR 测定组成	原文计算结果	本文方法计算结果
		VDF/TFE/PMVE	VDF/TFE/PMVE	VDF/TFE/PMVE
LT-128	88.5/5.4/6.1	91.8/5.0/3.2	87.0/8.1/4.9	87.4/8.0/5.0
LT-127	78.8/5.1/16.3	79.4/9.4/11.2	79.6/8.0/12.3	80.5/8.0/12.5
LT-131	72.1/10.8/17.1	75.5/12.9/11.6	72.9/15.4/11.7	74.4/15.7/12.0
LT-133	56.2/20.7/23.1	59.1/25.4/15.5	60.4/26.5/13.0	62.9/27.3/13.7
LT-135	50.7/20.9/28.4	55.0/25.8/19.2	57.0/27.5/15.5	59.9/28.6/16.4
—	66.4/10.3/23.3	69.5/15.2/15.3	67.7/16.7/15.7	71.1/15.7/15.9

表 3 不同体系三元共聚组成计算结果对比						
Table 3 Comparison of the calculation results of different terpolymerization systems						
体系	配料组成		共聚物组成/(mol)			
	单体	%	实验值	原文按标准三元	原文按简易三元	本文方法
				共聚式计算	共聚式计算	
1	苯乙烯	31.24	43.4	44.3	44.3	46.5
	甲基丙烯酸甲酯	31.12	39.4	41.2	42.7	39.4
	偏二氯乙烯	37.64	17.2	14.5	13.0	14.8
2	甲基丙烯酸甲酯	35.1	50.8	54.3	56.6	57.5
	丙烯腈	28.24	28.3	29.7	23.5	25.3
	偏二氯乙烯	36.66	20.9	16.0	19.9	18.0
3	苯乙烯	34.03	52.8	52.4	53.8	54.4
	丙烯腈	34.49	36.0	40.5	36.6	37.0
	偏二氯乙烯	31.48	10.5	7.1	9.6	8.7
4	苯乙烯	35.92	44.7	43.6	45.2	45.3
	甲基丙烯酸甲酯	36.03	26.1	29.2	33.8	31.0
	丙烯腈	28.05	29.2	26.2	21.0	23.8
5	苯乙烯	20.00	55.2	55.8	55.8	55.0
	丙烯腈	20.00	40.3	41.3	41.4	40.5
	氯乙烯	60.00	4.5	2.9	2.8	4.5

当然,与原来简易的三元共聚方程相比,拟二元化过程会带来一些误差,其大小取决于实际体系对简单稳态假定的偏离程度。但在第三单体微/少量的情况下,简单稳态假定总是成立的。

按照本文的方法,对于此类三元共聚体系在不知道所有六个竞聚率数据时,可以直接在三元共聚体系上测定、关联出拟二元竞聚率,用于组成计算和预测,不仅简化了此类三元共聚组成的计算,能指导第三单体的选择,便于建立反应器模型,预测第三单体含量变化、指导选择合理的添加方式^[16]。当所有六个竞聚率都已知时,也可以用来简化计算、建模和组成控制。不同情况下的具体应用是极简单的。

虽然前人对不同情况下的三元共聚做过各种简化^[3,20,21];此外,含有交替共聚单体对(供体单体和受体单体)的三元共聚可以通过络合物机理进行二元化^[22~25];在一些文献中,在两种主要单体的活性基本相同,即它们之间的竞聚率均约等于 1 的情况下,三元共聚也被处理为准二元共聚^[26],而本文方法没有

同样的限制。据我们所知,类似本文结果此前似未见报道。

3 结 论

本文提出了对一类两种主单体比例保持恒定,微量或少量第三单体参与的改性三元共聚体系的拟二元化处理方法,达到了简化聚合物组成计算、控制、反应器建模、指导第三单体选择等目的;同时,本文发现简单稳态假定下的三元共聚具有“可拟二元化”特性;鉴于三元共聚反应中第三单体的用量多为少量或微量,本文的方法具有一定的普遍意义。

致谢 感谢审稿专家关于增加能进一步佐证本文方法正确性的计算实例的建议,并感谢其提供了部分本文作者此前未知的可供计算验证的文献实例以及其在审稿期间先行开展的计算验证。

参考文献:

- [1] Alfrey T, Goldfinger G. J Chem Phys, 1944, 12:322.
- [2] Valyassori A, Sartori G. Rend Ist Lombardo Sci Lett, 1962, A 96:107.
- [3] Valyassori A, Sartori G. Adv Polym Sci, 1967, 5:28~58.
- [4] Valyassori A, Sartori G. Polym Lett, 1967, 5:345~346.
- [5] Ham G E. J Polym Sci A, 1964, 2:2735~2748.
- [6] Kuo J F, Chen C Y. Macromolecules, 1981, 14:335.
- [7] Ballard M J, Napper D H, Gilbert R G. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1981, 19(4):939~954.
- [8] Hamielec A E, MacGregor J F, Reichert K H, Geiseler W. Eds, New York: Hanser Publishers, 1983:21.
- [9] Broadhead T O, Hamielec A E, MacGregor J F. Makromol Chem, Macromol Symp, 1985, 10/11:105.
- [10] Fukuda T, Ma Y D, Inagaki H. Makromol Chem, 1985, 12:125~132.
- [11] Tobita H, Hamielec A E. Makromol Chem, Macromol Symp, 1988, 20/21:501.
- [12] Storti G, Carra S, Morbidelli M, Vita G. J Appl Polym Sci, 1989, 37:2443.
- [13] Tobita H, Hamielec A E. Polymer, 1991, 32(14):2641~2647.
- [14] Saldicar E, Dafniotis P, Ray W H. J Macromol Sci Polym Rev, 1998, 38(2):207~325.
- [15] Davis T P, Heuts J P A, Barner-Kowollik C, Harrisson S, Morrison D A, Yee L H, Kapfenstein-Doak H M, Coote M L. Macromol Symp, 2002, 182:131~148.
- [16] 张国平. 化工生产与技术, 2014, 21(3):3~6.
- [17] 袁才根, 胡春圃, 徐旭东, 张勤来, 胡庆华. 高分子学报, 2001, 6:764~768.
- [18] 袁才根, 胡春圃, 徐旭东, 张勤来, 胡庆华. 高分子学报, 2001, 3:316~319.
- [19] 潘祖仁. 高分子化学(第五版). 北京: 化学工业出版社, 2011:131~132
- [20] Walling C, Briggs E R. J Am Chem Soc, 1945, 67:1774.
- [21] Chien J C W, Finkenaur A L. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1985, 23:2247~2254.
- [22] Kokubo T, Iwatsuki S, Tamashita Y. Macromolecules, 1968, 1(6):482~488.
- [23] Iwatsuki S, Itoh T, Sato T. Macromolecules, 1986, 19(7):1800~1803.
- [24] 单国荣, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁. 高分子通报, 1996, 3:184~188.
- [25] Kostov G K, Matsud O A, Tabata Y, Mach S I. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1992, 30(6):1077~1082.
- [26] Buback M, Panten K. Makromol Chem, 1993, 194:2471~2481.

Pseudo-Binary Treatment of a Class of Terpolymerization and the Property of Terpolymerization Based on Simple Steady State Assumption that It can be Treated by Pseudo-Binarization

ZHANG Guo-ping

(Zhejiang Juhua technical center Co., Ltd, National Engineering Technology Research Center of Fluoro-material, Quzhou 324004, China)

Abstract: For a class of modified terpolymerization system in which the ratio of two primary monomers is kept constant and a trace or small amount of third monomer is involved, the two primary monomers are looked upon as one monomer species, and then the system is treated as a pseudo-binary copolymerization of the “primary monomer” with the third monomer. By kinetic concept derivation method and direct derivation method from simple terpolymerization formula, the formulae for calculating the equivalent reactivity ratios of pseudo-binary copolymerization are derived respectively, and the results obtained by the two methods are consistent. Some terpolymerization examples reported in literature are calculated and the correctness of the proposed method is verified. In this way, not only the calculation of such terpolymerization composition is simplified, but also the selection of the third monomer can be guided, the reactor model can be established, the content change of the third monomer can be predicted, and the reasonable addition method can be guided. It is also found that the terpolymerization based on simple steady state assumption has the property that it can be treated by pseudo-binarization.

Key words: Terpolymerization; Pseudo-binary copolymerization; Equivalent reactivity ratio; Simple steady-state assumption; Modeling