

加聚反应微观动力学

杨梅林 沈家骢

(吉林大学化学系, 长春)

提要 聚合反应微观动力学发展了一些成功的理论。图形分析方法具有严格、简明、普适的特点。化学动力学与物理扩散过程的结合提出了一些新问题, 将有力地推动高分子化学和聚合反应工程学的发展。

关键词 聚合反应微观动力学、图形分析方法、聚合反应工程、分子设计

引言

聚合反应动力学的核心课题有两个: 反应速率和产物化学结构。因此, 聚合反应动力学是聚合反应过程和产物结构控制最重要的基础理论之一。

聚合反应动力学一直是高分子化学中最活跃的领域。60年代以前的聚合反应动力学在阐明自由基聚合反应机理、评估各种试剂在聚合反应中的相对活性、确定共聚反应单体消耗与产物组成的关系等方面作出了很大贡献, 为高分子化学和前期高分子工业发展提供了理论基础。这一时期聚合反应动力学的特点是所用数据局限于反应前期, 着眼于反应速率和平均分子量等宏观性质, 理论处理用了稳态假定。由于这种局限性, 前期动力学只能说明部分现象, 不能说明全程, 特别是生产上十分关心的高粘度、高转化率阶段的聚合反应。

聚合反应是无数微观反应的聚合。这些微观反应的竞争与组合从本质上决定了聚合反应中反应物与具有不同结构的产物的消长关系, 也决定了反应速率和聚合物化学结构(包括分子量、共聚物序列、支链、交联结构等)。研究微观反应动力学才能从根本上同时阐明反应速率和产物结构问题。这需要

解无数个方程的微观动力学方程组。其严格解或数值解就是聚合物化学结构的各种分布函数。这些分布函数实质上是联系聚合反应与产物结构的纽带, 因而也是进行聚合反应数学模拟、工程设计和工艺控制, 实现高分子分子设计的基本依据。由于严格求解的困难和实验方法的局限, 微观反应动力学一直囿于学术研究的范畴, 未能与实际体系相结合, 因而被一些学者认为是意义不大的工作。

近年来, 随着人们对聚合物产品性能和质量越来越高的要求, 聚合反应动力学有了很大的发展, 其中主要有以下五个方面:

1. 测定产物细致结构和反应活性种的实验手段有了重大进步。
2. 考虑反应体系物理状态变化的扩散控制过程动力学研究发展很快。
3. 对聚合反应的活性种与微环境效应的研究引人注目。
4. 聚合反应微观动力学模型和动力学方程求解及计算方法的研究取得了很大进展。
5. 电子计算机技术的进步大大方便了微观动力学方程的求解和计算, 迅速发展了聚合反应的数学模拟。

以上发展的主要标志就是聚合反应动力学与化工过程结合起来, 形成了一门新的学

科——聚合反应工程^[1,2]。这门新学科把微观反应动力学作为重要基础,有力地促进了高分子的分子设计、工程设计和过程控制的发展,受到高分子化学和化工研究者的双重关注。聚合反应微观动力学也迎来了新的发展时期。本文主要评述这方面的进展。

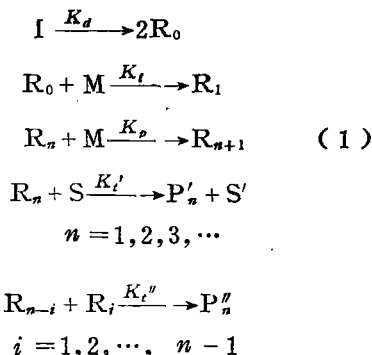
一、加聚反应图形分析方法 和微观动力学方程 组的一般解

对加聚反应微观动力学的研究,自Schulz^[3]以来,已有50年的历史。60年代以前基本上属于稳态动力学时期。这一时期的研究成果已经由Peebles^[4]作了总结。虽然这一时期也有一些非稳态动力学的杰出成果,如1940年Flory^[5]导出瞬间引发的活性聚合产物服从Poisson分布;1958年Gold^[6]给出了不断引发的活性聚合体系的严格解等等,但是并未出现系统的非稳态动力学理论。

1962年,唐敖庆^[7]提出了普遍适用的加聚反应统计理论。他用概率论解动力学方程的方法处理各类典型的加聚反应,给出了严格的分子量分布函数公式。1979年,沈家骢^[8,9]将这一非稳态理论系统化,提出了加聚反应图形分析方法,极其简便地严格处理了一系列加聚和共聚反应体系,使反应机理与产物结构直接联系起来。70年代末,颜德岳^[10]发展了线性微分算子解动力学方程的方法。这套方法很严格,但对任何一种体系都必须从头算起,而且当同时考虑引发和终止反应时就无能为力。国际上还有许多学者用统计方法、对物料平衡方程直接积分、生成函数或 L 变换法、矩数法和有限元法等等来研究非稳态聚合反应动力学。这些方法比较繁琐,不易掌握,很难得到简明的结果,对于复杂体系甚至无法处理。图形分析方法适合于任何加聚反应体系,并且简单。

反应机理和微观动力学方程组

加聚反应中最具典型意义的就是自由基聚合反应。其反应机理为



其中 S 可以是 R_m (歧化终止)、链转移剂(包括单体、聚合物、引发剂、溶剂、杂质等等); S' 是相应的转移产物。体系的微观动力学方程为

$$\begin{aligned} dR_1/dt &= V_i - K_p F M R_1 - K'_i \phi' R_1 \\ &\quad - K''_i \phi'' R_1 \sum_n R_n \\ dR_n/dt &= K_p F M R_{n-1} - K_p F M R_n \\ &\quad - K'_i \phi' R_n - K''_i \phi'' R_n \sum_n R_n \quad n > 1 \\ d \sum_n R_n/dt &= V_i - K'_i \phi' \sum_n R_n \\ &\quad - K''_i \phi'' \left(\sum_n R_n \right)^2 \\ dP_1/dt &= K'_i \phi' R_1 \\ dP_n/dt &= K'_i \phi' R_n \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} K''_i \phi'' \sum_i R_{n-i} R_i \quad (2)$$

$$\begin{aligned} d \sum_n P_n/dt &= K'_i \phi' \sum_n R_n \\ &\quad + \frac{1}{2} K''_i \phi'' \left(\sum_n R_n \right)^2 \end{aligned}$$

$$dM/dt = K_p F M \sum_n R_n + V_i$$

$$dS/dt = K_i' \phi' \sum_n R_n$$

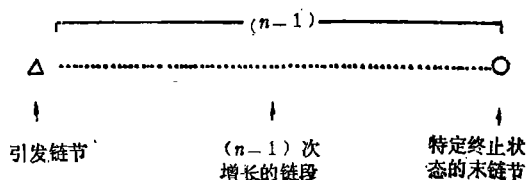
$$dI/dt = -V_i = -K_i EIM$$

其中 M 、 I 、 R_n 、 P_n' 、 P_n'' 分别是单体、引发剂、 n 聚体自由基、单基终止 n 聚体、双基终止 n 聚体浓度； V_i 是引发反应速率； K_i 、 K_p 、 K_i' 、 K_i'' 是相应的反应速率常数； E 、 F 、 Φ 分别是引发、增长、终止反应机理校正函数。此方程组中前六式均为 Riccati 微分方程。数学上已证明，Riccati 方程有唯一解，求其通解须知非平庸特解^[11]。然而边界条件给出的特解都是平庸的。用解动力学方程的方法难以求得上述动力学方程的解。这也是采用稳态假定的根本原因。Bel¹man^[12] 曾用控制论方法给出过 Riccati 方程的通解。唐敖庆^[7] 1962 年用概率论方法给出了上述 Riccati 方程的通解，即下述适用于所有单活性中心加聚反应体系的分子量分布函数，从而奠定了加聚反应统计理论的基础。

沈家骢^[8,9] 分析加聚反应机理与分子量分布函数的关系，发现各基元过程对应着一定的概率函数，建立了能清晰地表达这种关系的普适性方法——图形分析方法，发展了唐敖庆的理论。

图形分析方法

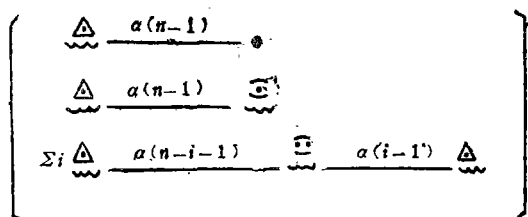
加聚反应机理虽然复杂，但无非是三个基本过程：链引发反应、链增长反应和链终止反应。链转移反应则可以看作是引发反应与终止反应的结合。与此相应，一般加聚物的分子结构也无非是三个部份，例如 n 聚物的结构可以图解为



体系中生成 n 聚物的概率

$$p_n = \text{引发链节的概率} \times (n-1) \text{次增} \\ \text{长的概率} \times \text{特定终止状态的概率} \quad (3)$$

因此，只要知道三个基本过程的概率函数，就容易写出 n 聚物的概率函数。加聚反应三个基元过程的概率函数具有确定的形式。图形分析法用一套符号同时表示各基元过程及其概率函数。根据文献[8,9]中的符号表，只要知道反应机理就能立即写出产物的分子图形，并得到正确的分子量分布函数。例如对反应(1)，产物的分子图形为



由上图立即可写出分子量分布函数为

$$R_n = \int_0^1 V_i' \frac{A^{n-1}}{(n-1)!} e^{-A} \frac{1-\rho}{1-\rho'} d\tau$$

$$P_n' = \int_0^1 r d\rho \int_0^1 V_i' \frac{A^{n-1}}{(n-1)!} e^{-A} \frac{d\tau}{1-\rho'}$$

$$(4)$$

$$P_n'' = \frac{1}{2} \int_0^1 (1-r) \sum_i \int_0^1 V_i' \frac{A^{n-i-1}}{(n-i-1)!} e^{-A} d\tau$$

$$\times \frac{d\tau}{1-\rho'} \frac{\int_0^1 V_i' \frac{A^{i-1}}{(i-1)!} e^{-A} \frac{d\tau}{1-\rho'}}{\int_0^1 V_i' \frac{d\tau}{1-\rho'}} d\rho$$

$$N_n = R_n + P_n' + P_n''$$

这里用了四个参数： V_i 、 a 、 ρ 和歧化终止分数 r 。其动力学方程也具有确定的形式：

$$V_i = K_i EIM \quad (5)$$

$$a = \int_0^1 K_p F M d\tau \quad (6)$$

$$1 - \rho = \exp \left[- \int_0^t \left(K'_t \phi' + K''_t \phi'' \sum_n R_n \right) d\tau \right] \quad (7)$$

$$r = K'_t \phi' / \left(K'_t \phi' + K''_t \phi'' \sum_n R_n \right) \quad (8)$$

容易证明, 只要(5)~(8)式成立, (4)式就是动力学方程组(2)的严格解。

(4)式概括了所有单活性中心加聚反

应体系的分子量分布。将表1中分布参数的函数形式代入(4)式, 就可得到不同聚合体系的严格的分子量分布函数。链转移反应可看作不断引发与单基终止反应的结合。多活性中心加聚体系的分子量分布函数是上述分布函数的适当组合。一般加聚反应产物的分子图形和概率分布函数列于表2。概率分布函数乘以体系的高分子总数, 就得到数量分布函数。

分布函数的各级统计矩数只要先对链增长概率求和, 再求积分, 是很容易计算的。

表 1 不同反应机理的分子量分布参数

反应机理	分 布 参 数				
	$V_t' = V_t(\tau)$	$A = a(t) - a(\tau)$	r	$\rho' = \rho(\tau)$	$\rho = \rho(t)$
同时引发	$I \delta(\tau)$	$a(t)$		0	
只有双基结合终止			0		
无双基结合终止			1		
无终止反应				0	0

$\delta(\tau)$ 是Dirac δ -函数。

二、变数变换和隐函数方法

在数学意义上, 图形分析方法实质上是把无数个微观动力学方程的求解问题简化为解(5)、(6)、(7)三个动力学方程的问题。上述分子量分布函数的分布参数虽然都是时间 t 的函数, 但并不一定都是简单函数。各参数之间也不一定都有简单关系。许多情况下这三个参数方程的求解仍然归结为与

I 、 M 和 $\sum_n R_n$ 有关的Riccati方程。然而通过适当的变数变换, 分布参数可变为某个易测物理量的函数, 从而上述分子量分布函数可以写成单参数的函数, 绕过解Riccati方程的困难。这将大大方便实际计算。

在一般情况下, 使用变换

$$da/dt = K_p FM \quad (9)$$

可以得到,

$$V_t(\alpha) = C_1 \exp(-C_2 \alpha) \quad (10)$$

$$1 - \rho(\alpha) = \exp(-C_3 \alpha) \quad (11)$$

$$r = K'_t / (K'_t + K''_t) \quad (12)$$

分布函数 N_n 可写成 $N_n(\alpha)$ 。我们用这种方法处理了十多种加聚反应体系, 其结果已在《高分子反应统计理论》一书^[9]中给出。

对于无双基结合终止的体系, 如离子型聚合, 当 $K_t = K_p$ 时, α 与 ρ 的关系为

$$\alpha = C_1 \{ E_1(C_1) - E_1[C_2(1 - \rho)] \} \quad (13)$$

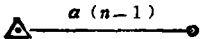
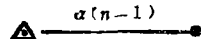
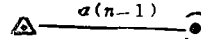
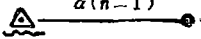
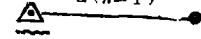
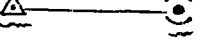
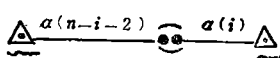
$$E_1(x) = \int x^{-1} e^x dx \quad (14)$$

$E_1(x)$ 是指数积分函数。则 N_n 可写作 $N_n(\alpha)$ 或 $N_n(\rho)$ 。用这种方法处理过的聚合反应体系及其结果列于表3。

对于较复杂的体系, 可采用变换

$$dZ/dt = K_p \psi \sum_n R_n \quad (15)$$

表2 典型加聚反应的图形分析

反应机理及分子图形	概率分布函数 p_n
同时引发, 增长, 同时终止 	$1 \times \frac{a^{n-1}e^{-a}}{(n-1)!} \times 1 = \frac{a^{n-1}e^{-a}}{(n-1)!}$
同时引发, 增长, 未终止 	$1 \times \frac{a^{n-1}e^{-a}}{(n-1)!} \times (1-\rho) = \frac{a^{n-1}e^{-a}}{(n-1)!} (1-\rho)$
同时引发, 增长, 终止 	$\int_0^\rho 1 \times \frac{a^{n-1}e^{-a}}{(n-1)!} d\rho = \int_0^\rho \frac{a^{n-1}e^{-a}}{(n-1)!} d\rho$
不断引发, 增长, 无终止 	$\int_0^t \frac{v_i' d\tau}{I_0} \times \frac{A_1^{n-1}e^{-A_1}}{(n-1)!} \times 1 = \frac{1}{I_0} \int_0^t v_i' \frac{A_1^{n-1}e^{-A_1}}{(n-1)!} d\tau$
不断引发, 增长, 未终止 	$\int_0^t \frac{v_i' d\tau}{I_0} \times \frac{A_1^{n-1}e^{-A_1}}{(n-1)!} \times \frac{(1-\rho)}{(1-\rho')} = \frac{1}{I_0} \int_0^t v_i' \frac{A_1^{n-1}e^{-A_1}}{(n-1)!} \left(\frac{1-\rho}{1-\rho'} \right) d\tau$
不断引发, 增长, 终止 	$\int_0^\rho \int_0^t \frac{v_i' d\tau}{I_0} \times \frac{A_1^{n-1}e^{-A_1}}{(n-1)!} \times \frac{d\rho}{1-\rho'}$ $= \frac{1}{I_0} \int_0^\rho \frac{d\rho}{1-\rho} \int_0^t v_i' \frac{A_1^{n-1}e^{-A_1}}{(n-1)!} \left(\frac{1-\rho}{1-\rho'} \right) d\tau$
不断引发, 增长, 双基重结合终止 	$\frac{1}{2} \sum_i \int_0^\rho \frac{d\rho}{1-\rho} p_{n-i-2}^* \times p_i^* \times \frac{1}{\sum_n p_n^*}$ 其中 $p_{n-i-2}^* = \frac{1}{I_0} \int_0^t v_{i1}' \frac{A_1^{n-i-2}e^{-A_1}}{(n-i-2)!} \left(\frac{1-\rho}{1-\rho_1'} \right) d\tau_1$ $p_i^* = \frac{1}{I_0} \int_0^t v_{i2}' \frac{A_2^i e^{-A_2}}{i!} \left(\frac{1-\rho}{1-\rho_2'} \right) d\tau_2$

p_i^* 为聚合度为 i 的活性分子在体系出现的概率, $A_1 = a(t) - a(\tau_1)$, $A_2 = a(t) - a(\tau_2)$, $\rho_1' = \rho(\tau_1)$, $\rho_2' = \rho(\tau_2)$ 。

其中 K 是 K_i 、 K_p 、 K_t 、 K_{tr} 等有关反应速率常数; ψ 是 M 、 I 、 S 、 $\sum_n R_n$ 等的任意函数。求得 $V_i(Z)$ 、 $a(Z)$ 和 $\rho(Z)$, 则 N_n 可写成 $N_n(Z)$ 或 $N_n(f(Z))$ 。用变数变换处理了一些同时引发的加聚反应, 所得结果 (见表3) 与颜德岳^[13,14] 严格解动力学方程的结果完全一致。

用上述变数变换方法, 在不断引发的情形下, 只能处理单基终止的反应体系; 在双基终止的情形下, 只能处理同时引发的反应

体系。当不断引发和双基终止同时存在时, 例如对一般的自由基聚合反应, 上述变数变换方法就无能为力了。因而目前关于不断引发、双基终止的加聚反应的微观动力学仍然停留在唐敖庆^[7] 给出的近似结果水平上。其实上述变数变换保留下来的一个参数往往仍是一个积分函数。实际计算时, 必需先测定或者先计算这个参数。我们最近的研究^[15] 表明, 采用隐函数的方法处理自由基聚合反应, 不再引入任何假定, 就可以把分子量分布函数 (4) 写成转化率和时间两个参数的

表 3 图形分析——变换处理同时引发的聚合反应结果

序号	反应机理	聚合物分子图形和分子量分布函数	变换变换和分布参数	单参数分布函数	文献
1	$\begin{array}{l} \text{快} \\ \text{I} + \text{M} \longrightarrow \text{R}_1 \\ \text{R}_n + \text{M} \xrightarrow{K_p} \text{R}_{n+1} \\ \text{R}_n \xrightarrow{K_t} \text{P}_n \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \Delta \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \bullet \\ \Delta \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \circ \end{array} \right]$ $R_n = I_0 \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-a(1-\rho)}$	$\begin{array}{l} a = K_p/K_t \\ c = a(M_0 - I_0) \exp(-aI_0) \\ a = c[E_I(al_0) - E_I(al_0(1-\rho))] \\ 1-\rho = \exp(-K_t t) \end{array}$	$\begin{array}{l} R_n = \frac{I_0(1-\rho)}{(n-1)!} \left\{ c \left[E_I(al_0) - E_I(al_0) \right. \right. \\ \left. \left. \times (1-\rho) \right] \right\}^{n-1} \exp\{-cE_I(al_0) + cE_I(al_0) \\ \times (1-\rho)\} \\ P_n = \frac{I_0}{(n-1)!} \int_0^\rho \left\{ cE_I(al_0) - cE_I(al_0) \right. \\ \left. \times (1-\rho') \right\}^{n-1} \exp\left\{-cE_I(al_0) + cE_I(al_0) \right. \\ \left. \times (1-\rho') \right\} d\rho' \end{array}$	(7) (13) (15)
2	$\begin{array}{l} \text{快} \\ \text{I} + \text{M} \longrightarrow \text{R}_1 \\ \text{R}_n + \text{M} \xrightarrow{K_p} \text{R}_{n+1} \\ \text{R}_n + \text{S} \xrightarrow{K_s} \text{P}_n \end{array}$	$P_n = \int_0^\rho R_n \frac{d\rho}{1-\rho}$	$\begin{array}{l} a = a(M_0 - I_0) S_0^{-a} \int_0^\rho (S_0 \\ - I_0 x)^{a-1} \frac{dx}{1-x} \\ 1-\rho = (I_0 - S_0) / \{I_0 \\ - S_0 \exp(-K_s (I_0 - S_0) t)\} \end{array}$	$\begin{array}{l} R_n = \frac{I_0(1-\rho)}{(n-1)!} \left[a(M_0 - I_0) S_0^{-a} \int_0^\rho (S_0 \right. \\ \left. - I_0 x)^{a-1} \frac{dx}{1-x} \right]^{n-1} \exp\left[-a(M_0 - I_0) S_0^{-a} \right. \\ \left. \times \int_0^\rho (S_0 - I_0 x)^{a-1} \frac{dx}{1-x} \right] \\ P_n = \frac{I_0}{(n-1)!} \int_0^\rho \left[a(M_0 - I_0) S_0^{-a} \int_0^{\rho'} (S_0 \right. \\ \left. - I_0 x)^{a-1} \frac{dx}{1-x} \right]^{n-1} \exp\left[-a(M_0 - I_0) S_0^{-a} \right. \\ \left. \times \int_0^{\rho'} (S_0 - I_0 x)^{a-1} \frac{dx}{1-x} \right] d\rho' \end{array}$	(18) (15)
3	$\begin{array}{l} K_p \\ \text{R}_n + \text{M} \longrightarrow \text{R}_{n+1} \\ K_{tr} \\ \text{R}_n + \text{M} \longrightarrow \text{P}_n + \text{R}_1 \\ K_t \\ \text{R}_n + \text{S} \longrightarrow \text{P}_n \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} i \Delta \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \bullet \\ tr \Delta \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \bullet \\ i \Delta \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \circ \\ tr \Delta \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \circ \end{array} \right]$ (分子量分布函数见13页)	$\begin{array}{l} x = K_p \int_0^\rho S \Sigma R_n dt = \frac{S_0 I_0}{a} \\ \times \frac{1 - \exp(-(I_0 - S_0) K_t t)}{I_0 - S_0 \exp(-(I_0 - S_0) K_t t)} \\ a = (M_0 - I_0) S_0^{-1} \int_0^x (1 \\ - \frac{a}{S_0} y)^{\frac{1+b-a}{a}} \frac{dy}{I_0 - ay} \end{array}$	$\begin{array}{l} R_n = \frac{I_0 - ax}{1+b} \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-(1+b)a} + b \frac{I_0 - ax}{(1+b)^n} \\ \times \left[1 - \sum_{i=0}^{n-2} \frac{((1+b)\alpha)^i}{i!} e^{-(1+b)\alpha} \right] \\ P_n = \int_0^x \left[\frac{b(M_0 - I_0)}{(1+b)S_0} \left(1 - \frac{a}{S_0} x' \right) \frac{1+b-a}{a} + \frac{a}{1+b} \right] \\ \times \left[\frac{a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-(1+b)\alpha} + \frac{b}{(1+b)^{n-1}} \right. \\ \left. \times \left(1 - \sum_{i=0}^{n-2} \frac{((1+b)\alpha)^i}{i!} e^{-(1+b)\alpha} \right) \right] dx' \end{array}$	(14) (16)

续表

序号	反应机理	聚合物分子图形和分子重量分布函数	变换和分布参数	单参数分布函数	文献
4	$\begin{aligned} & R_n + M \xrightarrow{K_p} R_{n+1} \\ & R_n + M \xrightarrow{K_p'} P_n + R_1 \\ & R_n \xrightarrow{K_t} P_n \end{aligned}$	(聚合物分子图形见12页) $R_n = I_0 \frac{A^{n-1}}{(n-1)!} e^{-a(1-\rho)} + \int_0^t V' e^{-a(n-1)\tau} d\tau$ $\times e^{-A} \frac{1-\rho}{1-\rho'} d\tau$ $P_n = \int_0^t R_n \frac{d\rho}{1-\rho}$	$1-\rho = (1 - \frac{a}{I_0} x) \exp(-ba)$ $a \neq K_t/K_p, \quad b = K_t'/K_p,$ $V' e^{-a\tau} d\tau = b(I_0 - ax') da(x')$ $x = K_t \int_0^t \Sigma R_n dt = \frac{I_0}{a}$ $\times (1 - e^{-K_t t})$ $a = \frac{M_0 - I_0}{a} \exp(-\frac{1+b}{a} I_0)$ $\times \left[E_t \left(\frac{1+b}{a} I_0 \right) - E_t \left(\frac{1+b}{a} (I_0 - ax) \right) \right]$	$R_n = \frac{I_0 - ax}{1+b} \left\{ \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-a+b) a} + \frac{b}{(1+b)^{n-1}} \right.$ $\times \left[1 - \sum_{i=0}^{n-2} \frac{((1+b)a)^i}{i!} e^{-(1+b)a} \right]$ $P_n = \int_0^x \left[\frac{a}{1+b} + \frac{b(M_0 - I_0)}{1+b} e^{-a+b)x'} \right]$ $\times \left\{ \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-(1+b)a} + \frac{b}{(1+b)^{n-1}} \right.$ $\times \left[1 - \sum_{i=0}^{n-2} \frac{((1+b)a)^i}{i!} e^{-(1+b)a} \right] \} dx'$	[14] [15]
5	$\begin{aligned} & I + M \xrightarrow{\text{快}} R_1 \\ & R_n + M \xrightarrow{K_p} R_{n+1} \\ & R_n + S \xrightarrow{K_t'} P_n + I \end{aligned}$		$x = \int_0^t (K_p M + K_t' S) dt$ $= \frac{b(S_0 - S)}{I_0(b-1)} + \left(\frac{M_0}{I_0} - 1 - \frac{bS_0}{I_0(b-1)} \right)$ $\times \left[1 - \left(\frac{S}{S_0} \right)^{\frac{1}{b-1}} \right]$ $\beta(x) = M(x) / [bS(x) + M(x)],$ $V' e^{-a\tau} d\tau = I_0(1-\beta') dx'$ $a = \int_0^x \beta(x') dx',$ $1-\rho = \exp(a-x)$	$R_n = \frac{I_0 a^{n-1}}{(n-1)!} \left[\int_0^x \beta(y) dy \right]^{n-1}$ $+ I_0 \int_0^x \frac{1-\beta(x')}{(n-1)!} \left[\int_{x'}^x \beta(y) dy \right]^{n-1}$ $\times e^{-(x-x')} dx$ $P_n = \int_0^x (1-\beta(x')) R_n(x') dx'$	[14] [15]
6	$\begin{aligned} & I + M \xrightarrow{\text{快}} R_1 \\ & R_n + M \xrightarrow{K_p} R_{n+1} \\ & I_n \xrightarrow{K_t'} P_n + I \end{aligned}$		$a = \frac{b+M_0-I_0}{b} (1 - e^{-K_p t}) - K_t' t$ $1-\rho = \exp(-K_t' t),$ $V' e^{-a\tau} d\tau = I_0 K_t' d\tau$	$R_n = I_0 \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} \exp \left[-\frac{M_0 - I_0 + b}{I_0} \right]$ $\times (1 - e^{-I_0 K_p t}) + I_0 \int_0^t \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} \exp \left[-\frac{b+M_0-I_0}{b} \right]$ $\times (e^{-K_t' t} - e^{-K_p t}) K_t' d\tau$ $P_n = K_t' \int_0^t R_n(\tau) d\tau$	[14] [15]

序号	反应机理	聚合物分子图形和分子量分布函数	变换和分布参数	单参数分布函数	文献
7	$\begin{aligned} &K_p R_n + M \longrightarrow R_{n+1} \\ &K_{tr} R_n + M \longrightarrow P_n' + R_1 \\ &K_t' R_n + R_m \longrightarrow P_n' + P_m' \\ &K_{tr}' R_{n-1} + R_1 \longrightarrow P_n'' \end{aligned}$	$\left[\begin{aligned} & i \Delta \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \bullet \frac{tr \Delta a(n-1)}{tr \Delta a(n-1)} \bullet \textcircled{\Delta} \\ & \Sigma_i \Delta \frac{a(n-i-1)}{a(n-i-1)} \textcircled{\Delta} \frac{a(i-1)}{a(i-1)} \Delta \\ & \Sigma_i \Delta \frac{a(n-i-1)}{a(n-i-1)} \textcircled{\Delta} \frac{a(i-1)}{a(i-1)} \Delta \\ & \Sigma_i \Delta \frac{a(n-i-1)}{a(n-i-1)} \textcircled{\Delta} \frac{a(i-1)}{a(i-1)} \Delta \end{aligned} \right]$ $R_n = I_0 \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-a} (1-\rho) + \int_0^t V'_{tr} \frac{A^{n-1}}{(n-1)!} \times e^{-A} \frac{1-\rho}{1-\rho'} d\tau$ $I'_{tr} = \int_0^\rho R_n \frac{\rho d\rho}{1-\rho} + \int_0^\rho \frac{1-\rho}{2} \frac{R_{n-1}}{\Sigma_i R_i} \frac{d\rho}{1-\rho}$	$\begin{aligned} x &= K_p \int_0^t \Sigma R_n dt = \frac{1}{1+b} \\ &\times \ln \frac{M_0 - I_0}{M}, \quad a = K_t' / K_p, \\ h &= K_{tr}' / K_p, \quad b = K_{tr} / K_p, \\ K &= \frac{M_0 - I_0}{I_0}, \quad a = Z(x) / (1+b) \\ 1-\rho &= \exp[-(a+h)x - b^2] \\ V'_{tr} d\tau &= I_0 b \exp[-(1+b)x'] dx' \\ r &= \frac{b \exp[(a+h-b-1)x] + a}{b \exp[(a+h-b-1)x] + a+h} \\ Z(x) &= \frac{K(1+b)}{a+h-b-1} \\ &\times [\exp((a+h-b-1)x) - 1] \end{aligned}$	$\begin{aligned} R_n &= \frac{I_0}{(1+b)^n} \exp[-(a+h)x - Z] \left[\frac{Z^{n-1}}{(n-1)!} \right. \\ &\times (1+b) + b \sum_{i=n}^\infty \frac{Z^i}{i!} \left. \right] \\ P_n &= \frac{I_0}{(1+b)^n} \int_0^x e^{-(a+h)x' - Z'} [a \\ &+ b K e^{(a+h-b-1)x'}] \left[(1+b) \frac{Z'^{n-1}}{(n-1)!} + b \sum_{i=n}^\infty \frac{Z'^i}{i!} \right] \\ &\times dx' + \frac{h I_0}{2(1+b)^n} \int_0^x e^{-(a+h)x' - Z'} \left\{ 2b(1+b) \right. \\ &\times \sum_{i=0}^{n-2} \frac{e^{Z'} Z'^i - (2Z')^i}{i!} + \frac{(1+b)^2 (2Z')^{n-2}}{(n-2)!} \\ &+ b^2 \left[(n-1) e^{2Z'} - \sum_{i=0}^{n-2} (n-i-1) \right. \\ &\times \left. \left. \frac{2Z'^i e^{Z'} - (2Z')^i}{i!} \right] \right\} dx' \end{aligned}$	[14] [15]
8	$\begin{aligned} &K_p R_n + M \longrightarrow R_{n+1} \\ &K_t' R_n + R_m \longrightarrow P_n' + P_m' \\ &K_{tr}'' R_{n-1} + R_1 \longrightarrow P_n'' \end{aligned}$	$\left[\begin{aligned} & \Delta \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \bullet \textcircled{\Delta} \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \bullet \textcircled{\Delta} \\ & \Delta \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \bullet \textcircled{\Delta} \frac{a(n-1)}{a(n-1)} \bullet \textcircled{\Delta} \\ & \Sigma_i \Delta \frac{a(n-i-1)}{a(n-i-1)} \textcircled{\Delta} \frac{a(i-1)}{a(i-1)} \Delta \end{aligned} \right]$ $R_n = I_0 \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-a} (1-\rho)$ $P_n = I_0 \int_0^\rho r \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-a} d\rho + I_0 \int_0^\rho \frac{1-r}{2} \times \frac{(2g)^{n-2}}{(n-2)!} e^{-2a} d\rho$	$\begin{aligned} x &= K_p \int_0^t \Sigma R_n dt = \ln \frac{M_0 - I_0}{M} \\ K &= (M_0 - I_0) / I_0, \quad a = K_t' / K_p, \\ h &= K_{tr}'' / K_p \\ a &= \frac{1}{1-a-h} [1 - \exp(-(1-a-h)x)] \\ 1-\rho &= \exp[-(a+h)x] \\ r &= a/(a+h) \end{aligned}$	$\begin{aligned} R_n &= \frac{I_0}{(n-1)!} \left[\frac{K}{1-a-h} (1 - e^{(a+h-1)x}) \right]^{n-1} \\ &\times \exp[-(a+h)x - \frac{K}{1-a-h} (1 - e^{(a+h-1)x})] \\ P_n &= \frac{a I_0}{(n-1)!} \left(\frac{K}{1-a-h} \right)^{n-1} \int_0^x \left[1 - e^{(a+h-1)x'} \right]^{n-1} \exp \left[-(a+h)x' - \frac{K}{1-a-h} (1 - e^{(a+h-1)x'}) \right] dx' \\ &\times \left(1 - e^{(a+h-1)x'} \right)^{n-2} \int_0^x \left[1 - e^{(a+h-1)x'} \right]^{n-2} \\ &\times \exp \left[-(a+h)x' - \frac{2K}{1-a-h} (1 - e^{(a+h-1)x'}) \right] dx' \end{aligned}$	[7] [9] [13]

函数,从而解决了这一难题。例如,对不断引发、歧化终止和重结合终止同时存在的自由基聚合反应体系,令 Y 为单体转化率,则由(2)式得到

$$d \sum_n R_n / dY = 2fK_d I_0 e^{-K_d t} \frac{dt}{dY} - \frac{K_t}{K_p(1-Y)} \sum_n R_n \quad (16)$$

将 $Y=Y(t)$ 看作隐函数,则(16)式是个线性方程,其通解为

$$\sum_n R_n = 2fK_d I_0 (1-Y)^{K_t/K_p} \times \int_0^t e^{-K_d \tau} (1-Y')^{-K_t/K_p} d\tau \quad (17)$$

相应的分布参数为

$$V_i = 2fK_d I_0 \exp(-K_d t) \\ a = K_p M_0 \int_0^t (1-Y') d\tau \quad (18) \\ 1-\rho = (1-Y)^{K_t/K_p}$$

代入(4)式,得到严格的分子量分布函数

$$R_n = 2fK_d I_0 \times \frac{\int_0^t e^{-K_d \tau} \left[K_p M_0 \int_0^t (1-Y') d\tau' \right]^n}{n!} \\ \times \exp \left[-K_p M_0 \int_0^t (1-Y') d\tau' \right] \\ \times \left(\frac{1-Y}{1-Y'} \right)^{K_t/K_p} d\tau \\ P'_n = r \frac{K_t}{K_p} \int_0^Y R_n \frac{dY}{1-Y} \quad (19) \\ P''_n = \frac{(1-r)K_t}{2K_p} \int_0^Y \sum_i R_i \frac{R_{n-i}}{\sum_n R_n} \frac{dY}{1-Y}$$

目前,转化率的动力学方程尚难求解。但转化率是聚合反应中最易测定的参量。根据转化率曲线或模拟的转化率函数 $Y(t)$,对(19)式进行计算并不难。

三、微观动力学方程组的其它求解方法

线性微分算子法

1979年,颜德岳^[10]发展了一套线性微分算子方法。该方法首先要选取一个合适的变数变换 dX/dt ,将微观动力学方程转化为线性方程,然后把 d/dX 表示为算子 D ,则 D^n 及其多项式 $H(D)$ 都是线性算子。利用逆算子解方程

$$H(D)R_n = R_{n-1} \quad (20)$$

得到递推公式

$$R_n = [H(D)]^{-1} R_{n-1} \quad (21)$$

循环下去,便可得到 $R_n = R_n(X)$ 。再将 R_n 代入方程

$$H(D)P_n = f(R_n) \quad (22)$$

最后解得 P_n 。

颜德岳用此方法成功地处理了一系列活性聚合反应体系和同时引发的聚合反应体系^[10,13,14,16]。但是,如果微观动力学方程不能转化为线性方程,则显然线性微分算子方法是难以奏效的。

生成函数和 $\mathcal{L}$ 变换法

Tompa^[17]曾系统介绍了生成函数方法。任何一个分布函数 p_n 都对应一个唯一的生成函数 $G(Z)$ 。 p_n 是 G 的幂级数展开式中 Z^n 项的系数:

$$G(Z) = \sum_n Z^n p_n \quad (23)$$

用生成函数法处理聚合反应,以反应(1)为例,首先是将有关 R_n 的微观动力学方程两端乘以辅助变量 Z^n 并对 n 求和,便得到偏微分方程

$$\partial G / \partial t = \left[(Z-1)K_p M - K_t \sum_n R_n \right] G \quad (24)$$

如果此方程可解,得到 $G(Z)$,展开成 Z 的幂级数,则 Z^n 项的系数即所求分布函数 R_n 。该方法的一个优点就是由 G 可直接求得各级

统计矩数 Q_m

$$Q_m = \sum_n n^m R_n = \left(Z - \frac{\partial}{\partial Z} \right)^m G(Z) \Big|_{Z=1} \quad (25)$$

若分布 p 是连续函数 $p(x)$, 则其生成函数是一个Laplace变换

$$\mathcal{L}(p) = L(s) = \int_0^\infty \exp(-sx) p(x) dx \quad (26)$$

x 是 n 的任意函数, 一般选取 $x=n/\langle X \rangle_n$ 比较方便。先把 R_n 换成 $R(x)$, 并用偏微商表示聚合度的变化:

$$R_n - R_{n-1} = \frac{1}{\langle X \rangle_n} \frac{\partial}{\partial x} R_n \quad (27)$$

再对有关方程两端乘以 $\exp(-sx)dx$ 并对 x 积分, 交换对 x 积分和对 t 微商的次序, 得到偏微分方程

$$\frac{\partial \mathcal{L}(R)}{\partial t} = -K_p M \left(\frac{\partial R(x)}{\partial x} \right) - K_t (R(x) Q_0) \quad (28)$$

如果此方程可解, 得到 L , 则可由逆变换给出分布函数 $R(x)$, 其统计矩数 Q_m 也可由下式给出

$$Q_m = (-1)^m \langle X \rangle_n^{m+1} \frac{\partial^m \mathcal{L}}{\partial x^m} \Big|_{x=0}$$

显然, 如果方程(24)和(28)难以求解, 则生成函数法或 $\mathcal{L}$ 变换方法是不便使用的。Tompas也明确指出了上述方法的局限性。

有限元法

上边我们看到, 在许多情况下, 解析动力学方程的方法是行不通的。因此用数值计算解动力学方程已经成为聚合反应微观动力学的重要课题。在变分原理基础上结合差分格式思想发展起来的有限元法是一套求解微分方程的系统化数值计算方法。它具有理论完整可靠, 物理意义直观明确, 形式单纯、规范, 解题效能强等优点。随着电子计算机的发展, 这一方法已推广到许多工程技术和科

学领域。Coyle等^[18]已经用有限元法对自由基聚合进行了数值分析, 引起了广泛的关注。有关这种方法的细节, 读者可参考数学专著和文献[18]、[19]。

四、问题和展望

作为聚合反应工程学的基础之一的微观反应动力学应是全过程动力学。与前期动力学不同, 这样的动力学是化学动力学过程与物理扩散过程相结合的。在两者的结合点上提出了一些新问题, 主要有以下几点。

1. 化学动力学方程组中出现的各个基元反应的速率“常数”不再是常数, 特别是对高粘度、非均相体系, 应当用一个参数方程来代替。参数方程的订定有待于实验方法的改进和扩散理论的完善。这个问题已引起了普遍重视。1986年, IUPAC成立了一个工作委员会, 每年集会一次, 专门讨论反应速率“常数”的测试方法及其与体系物理状态和单体转化率的关系^[20]。扩散理论的研究目前还落后于实际需要, 因此已成为当前研究的热点之一。

2. 反应活性与链长无关的基本假定^[21]面临着挑战。相当多的学者认为, 至少 K_t 是依赖于参加反应的分子自身链长的^[20, 22]。因此深入研究活性中心的状态与其微环境的关系^[23]引起了人们的关注。如果说聚合过程中体系物理状态的变化是化学过程的作用, 则链长和微环境对反应活性的影响则是物理状态对化学过程的反作用。

这些因素使微观反应动力学方程组变得更加复杂, 更难求解。图形分析方法仍然是适用的。分布函数(4)式和表1及分布参数方程(5)~(8)式仍然是正确的。但是分布参数动力学方程的求解是一个重要问题。

3. 图形分析及其它一些方法的成功建立了聚合反应机理与反应速率和产物化学结构间的联系。因此可以说聚合反应微观动力

学理论处理方法已基本解决,但还须进一步完善。除了分子量分布外,还须考虑较完整的精细结构因素如支化度分布、序列分布、交联度、共聚物链段分布等等。

4. 从计算数学和计算程序方面下功夫,简化函数形式和求解过程。面对如此复杂的体系,微观动力学方程组不大可能得到简洁的解析解。另一方面,用微型机求数值解和计算分布函数在运算速度、存储空间和随机精度等方面都存在问题。现实可行的办法是把求解过程的简化与研究计算方法和计算程序结合起来。从这个意义上来说,图形分析方法及其结果为数值计算提供了正确的数学模型,更加显示了这种方法的优越性。

上述问题的解决将使聚合反应微观动力学进入一个新的阶段,并有力地推动高分子化学和聚合反应工程学的发展。

参 考 文 献

- [1] Reichert, K. H. and Geiseler, W., "Polymer Reaction Engineering—Influence of reaction Engineering on Polymer Properties", Hanser Publishers, Munich, 1983.
- [2] Biesenberger, J. A. and Sebastian, D. H., "Principles of Polymerization Engineering", John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [3] Schulz, G. V., *Z. Physik Chem.*, 1935, B30, 379.
- [4] Peebles Jr., L. H., "Molecular Weight Distributions in Polymers", John Wiley, Interscience, New York, 1971.
- [5] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1561.
- [6] Gold, L., *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 91.
- [7] 唐敖庆, 中国科学, 1982, 11, 605.
- [8] 沈家骢、杨梅林, 吉林大学自然科学学报, 1981, (3), 72.
- [9] 唐敖庆、沈家骢等, 《高分子反应统计理论》第三章, 科学出版社, 北京, 1985.
- [10] 颜德岳, 高分子通讯, 1979, (6), 321; 1980, (5), 271; 1982, (1), 1.
- [11] 《数学手册》, 655页, 人民教育出版社, 北京, 1979.
- [12] R. Bellman著, 蒲富全等译, 《控制过程的数学理论引论》第一卷, 第二章.
- [13] Yan Deyue, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1986, A23, 37; 769; 781.
- [14] Yan Deyue, *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 2179.
- [15] 杨梅林、沈家骢, 待发表.
- [16] 颜德岳, 科学通报, 1982, (4), 219; (19), 1185.
- [17] Tompa, H., in "Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 14A, Free-radical Polymerization", Chapt. 7, Edited by C. H. Bamford & C. F. H. Tipper, Academic Press, London, 1976.
- [18] Coyle, D. J., Tulig, T. J. & Tirrell, M. V., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1985, 24, 343.
- [19] Tirrell, M. V., *Polym. Prepr.*, 1985, 26 (1), 299.
- [20] Buback, M., et al., *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, 1988, 26, 293.
- [21] Flory, P. J., "Principles of Polymer chemistry", Cornell Univer. Press, 1953.
- [22] Phillies, G. D. J., *Macromolecules*, 1986, 19, 2367.
- [23] 郑莹光、田元、沈家骢、袁祖文, 波谱学杂志, 1987, 4(3), 201.

A Review of the Micro-Kinetics of Polymerization

Yang Meilin and Shen Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

Summary The study on the micro-kinetics of polymerization has got some successful results in which the graph analysis method is strict and may be very simply applied to any addition polymerization system. Some new problems are put forward by combining chemical kinetics with physical diffusion process.

Key words Polymerization micro-kinetics, Graph analysis method, Polymerization engineering, Molecular design