

原子转移自由基聚合的动力学模型化研究

周寅宁, 罗正鸿*

(上海交通大学化学工程系, 上海 200240)

摘要:原子转移自由基聚合(ATRP)是“活性”/可控自由基聚合方法中研究最为广泛的一种,它不仅适用单体广泛、反应条件温和,而且可以方便地对聚合物进行结构设计。为了能够更深入地了解和控制聚合过程,通过 ATRP 动力学模型化并耦合不同操作方式下的反应器模型已成为必然,它可以更精确地控制大分子链结构,如分子量及其分布、共聚组成及组成分布,同时还能优化聚合条件。从传统自由基聚合理论入手并结合 ATRP 与传统自由基聚合的异同,本文首先论述了 ATRP 动力学模型化过程;其次系统综述了已有的 ATRP 动力学模型研究,着重对三类不同的数学模型处理方法(矩方法,蒙特卡罗法、商业软件包-PREDICI, GEPASI 等)进行了总结。

关键词:原子转移自由基聚合(ATRP);动力学模型;反应器模型

引言

1995 年, Sawamoto^[1] 和 Matyjaszewski^[2, 3] 两个研究小组几乎同时报道了过渡金属络合物为催化剂,有机卤化物为引发剂引发非共轭乙烯基单体进行自由基聚合的过程。此类聚合过程,因具有有机合成反应中原子转移自由基加成反应(Atom Transfer Radical Addition, ATRA)的特征,而被 Matyjaszewski 称为原子转移自由基聚合(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)。此后, ATRP 一直被公认为是上世纪末高分子活性聚合领域最为重要的发现之一^[4, 5]。

活性聚合过程,如活性阴离子聚合^[6],在聚合过程中无链终止反应,聚合物链末端始终保持活性,可形成链长均一的聚合物,但是它反应条件苛刻,且适用单体种类有限。相反,自由基聚合的单体适用范围则非常广泛,但是体系中较高的自由基浓度导致其终止反应非常严重,无法实现对聚合物链结构的有效控制^[7]。ATRP 技术通过抑制聚合过程中的终止反应,在自由基聚合的本质引入了活性聚合的特征,形成“活性”/可控自由基聚合。一方面,该方法可以通过对分子链的精确控制得到具有特定分子量且分子量分布窄的聚合物,同时保持聚合物链末端的活性,有利于进一步合成结构多样化的大分子,如星型、梳状及嵌段等^[8, 9];另一方面,其使用范围广,且反应条件相对温和;更重要的是,随着电子转移再生活化剂的 ATRP(activators regenerated by electron transfer(ARGET) ATRP)新方法的提出,反应时过渡金属催化剂用量大大减少,使得反应过程变得更加环保,表现出良好的工业应用前景^[10, 11]。

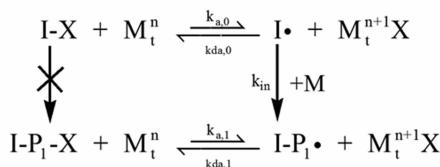
图 1 是 ATRP 的反应机理^[2]。聚合过程中,有机卤化物引发剂($I-X$)的卤原子被低价过渡金属络合物(M_n^0)吸引而转移到高价金属络合物($M_n^{+1}X$)上,从而产生初级自由基($I\cdot$)。初级自由基与单体反应生成单体自由基($I-P_1\cdot$),从而完成聚合反应的链引发阶段。链增长阶段中,单体自由基一方面不断与单体加成进行链增长,得到的链自由基被称为活性种($P_n\cdot$),另一方面增长链自由基又可以从高价金属络合物($M_n^{+1}X$)上获得卤原子(X),而形成休眠种(P_n-X)。休眠种仍能分解成自由基活性种,由此构成了可逆平衡。活性种与其休眠种之间建立起了动态平衡,足够大的失活速率常数(k_{da}),有利于降低体系中的自由基浓度(通常为 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ mol/L)。由于链增长反应速率对自由基浓度是一级反应,链终止反应速率对自由基浓度是二级反应,自由基浓度的降低,抑制了链终止反应,从而减弱了双基歧化或者

收稿:2013-03-01;修回:2013-04-24;

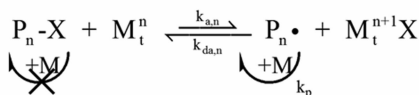
* 通讯联系人。

耦合终止反应,达到了“活性”聚合的目的。正是遵循着这样规律,ATRP 才能很好地控制聚合物的微结构、聚合度和多分散性等。

Initiation



Propagation



Termination

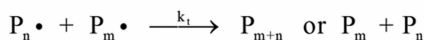


图 1 ATRP 反应机理^[2]

Figure 1 Principle of ATRP^[2]

“活性”/可控自由基聚合与传统自由基聚合在动力学方面有着明显的不同。在传统自由基共聚合中,聚合物链在引发后瞬间形成,增长极快,产物由不同时期引发的聚合物组成,其组成分布满足 Mayer-Lewis 方程;而从上述机理来看,在“活性”/可控自由基聚合中,几乎所有的聚合物链都是在聚合初期同时形成,而且在整个聚合过程中保持着“活性”,因此不会形成像在传统自由基共聚合中由于单体竞聚率的差异导致的组分漂移现象。通过建立数学模型对聚合反应动力学进行模拟,有利于更深入地了解和控制聚合过程,还可以实现聚合过程中对大分子链结构如分子量及其分布、共聚组成及组成分布更精确的控制,以及对反应条件的进一步优化。

1 自由基(共)聚合的动力学

自由基聚合^[12]的研究始于 20 世纪 30 年代,机理和工业应用都比较成熟。目前绝大部分高分子聚合物是通过自由基聚合得到。自由基聚合具有适用的单体范围广,聚合条件温和,体系受杂质的影响小,能够聚合得到高分子量的聚合物等优点,但其慢引发,快增长,速终止等反应特点导致聚合过程中聚合物微结构,聚合度和多分散性无法控制。

1.1 自由基聚合动力学模型

根据机理,自由基聚合由链引发、增长、终止三步主要基元反应组成,各基元反应对总聚合速率都有贡献。研究动力学时,链转移反应只使分子量降低,一般不影响聚合速率,因此可忽略链转移反应对聚合速率的影响。

(1)链引发速率 理论上引发速率式应该是 $R_i = 2k_d[I]$,但由于诱导分解和笼蔽效应副反应消耗了部分引发剂,因此引入引发效率 f 。引发速率可用式(1)表示:

$$R_i = \frac{d[R\cdot]}{dt} = -2f \frac{d[I]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (1)$$

式中, $[R\cdot]$ 、 $[I]$ 分别为初级自由基和引发剂的浓度; f 、 k_d 分别为引发效率和引发剂分解速率常数。

(2)链增长速率 根据等“活性”理论,链增长自由基的活性与链的长短无关,即各步链增长速率常数相等,可得链增长速率方程:

$$R_p \equiv - \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_p = k_p[M][M\cdot] \quad (2)$$

式中, $[M]$ 、 $[M\cdot]$ 分别为单体和自由基的浓度; k_p 为增长速率常数。

(3)链终止速率 以自由基消失速率表示,可得链终止速率方程:

$$R_t = -\frac{d[M\cdot]}{dt} = 2k_t [M\cdot]^2 \quad (3)$$

式中,“2”表示终止反应一次消耗两个自由基; k_t 为终止速率常数,对应于耦合终止和歧化终止, k_t 应分别为 k_{tc} 和 k_{td} 。

在式(2)和(3)中都出现自由基浓度 $[M\cdot]$, 由于自由基非常活泼,寿命很短,且浓度极低,测量困难,因此通常做“稳态”处理,即经很短一段时间后,体系中自由基浓度不变,或者说引发速率和终止速率相等 ($R_i = R_t$)。于是得到:

$$[M\cdot] = \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

假设聚合产物的聚合度很大,链引发所消耗的单体远少于增长消耗的单体,因此可假设聚合总速率等于链增长速率。

$$R = -\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \approx R_p \quad (5)$$

联立式(2)、(4),可得总聚合速率方程:

$$R \approx R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

1.2 自由基共聚合动力学模型

由于引入了两个或两个以上的单体进行聚合,自由基共聚比均聚更为复杂。每一步链引发和链增长都有两种可能,单体 1 和单体 2 分别以不同的概率进入聚合物链,这导致共聚物存在组成和序列分布的问题。

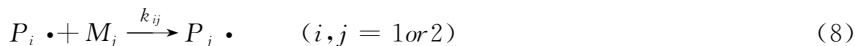
在不考虑链转移的前提下,自由基共聚受到链的引发、增长、终止过程的综合影响。自由基共聚的速率符合^[13]:

$$R_p = \overline{k_p}[M] \left(\frac{R_i}{2\overline{k_t}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

式(7)与自由基均聚速率的表达式(6)相近,只是式中采用了表观增长速率常数 $\overline{k_p}$ 和表观终止速率常数 $\overline{k_t}$, 共聚动力学的求解转变为 $\overline{k_p}$ 和 $\overline{k_t}$ 的求解问题。

1.2.1 自由基共聚增长模型 目前,代表性的增长模型是:末端模型(Mayo-Lewis terminal model, MLTM)^[14]、隐性前末端模型(Implicit penultimate unit model, IPUM)^[15] 和显性前末端模型(Explicit penultimate unit model, EPUM)^[16]。80%以上的共聚单体对都能用末端模型模拟共聚物组成变化和共聚动力学,在另外的一些情况下末端模型可能会偏离实际情况,这是因为链的前末端也会影响共聚速率以及共聚物组成,此时须引入前末端模型(Penultimate unit model)^[17]。

末端模型只考虑了链的末端单元结构对增长自由基活性的影响,考虑到端基和单体的类型,增长反应有四个,表达如下:



式中 k_{ij} 为增长速率常数。

为了简化末端模型得到共聚组成,另外还须引入与自由基聚合中类似的假设:(1)等活性假设,即自由基活性与链长无关;(2)稳态假设,各类自由基浓度都达到稳态。因此除了总自由基浓度不变(引发速率与终止速率应相等),末端不同的自由基之间的转化速率也相等,如下:

$$k_{12}[M_1\cdot][M_2] = k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad (9)$$

根据以上假设,可以推导出共聚物组成与单体组成的关系式,它们满足:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{r_1 f_1 + f_2}{f_1 + r_2 f_2} \quad (10)$$

式中 $r_i = \frac{k_{ii}}{k_{ij}} (i \neq j \text{ 且 } i, j = 1 \text{ 或 } 2)$, 代表单体竞聚率。式(9)为 Mayo-Lewis 方程,根据末端模型还可以

推导出自由基共聚的表现增长速率常数($\overline{k_p}$)^[15],

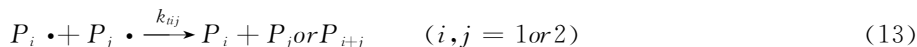
$$\overline{k_p} = \frac{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}{(r_1 f_1 / k_{11}) + (r_2 f_2 / k_{22})} \quad (11)$$

1.2.2 自由基共聚终止模型 不同自由基之间的双基终止反应称为交叉终止。最早的共聚终止模型是基于化学控制模型提出的,引入了交叉终止系数(cross-termination factor, Φ),关联交叉终止速率常数($k_{i12} = k_{i21}$)与均聚终止速率常数 k_{i11} 和 k_{i22} , 其定义如下^[18]:

$$\Phi_i = \frac{k_{i12}}{(k_{i11} \cdot k_{i22})^{0.5}} \quad (12)$$

基于 Atherton 和 North^[19]的研究,绝大部分的共聚反应的终止过程都是扩散控制的,其中主要考虑了质心平移扩散和链段重排扩散。通常,低转化率下链段重排扩散对终止的影响更大。

对于末端模型,自由基的双基终止反应有三个,如下:



最简单的末端模型中,即:只考虑自由基链末端基团的性质和立体位阻影响,表现终止速率常数可以表达如下:

$$\overline{k_t} = k_{i11} P_1^2 + 2k_{i12} P_1 P_2 + k_{i22} P_2^2 \quad (14)$$

式中, P_i 代表两种自由基的相对分率 ($P_i = \frac{P_i \cdot}{P_1 \cdot + P_2 \cdot}$)。

2 原子转移自由基聚合(ATRP)的动力学

ATRP 的聚合机理本质上仍属于自由基聚合的范畴,因此,其动力学模型与适用于自由基(共)聚合的动力学模型是相通的^[20],但是由于特有的活化-失活动态平衡机制中仍然存在不可逆的自由基双基终止反应,导致 ATRP 聚合反应速率和分子量分布上与传统自由基聚合又有明显的差异。

2.1 聚合反应速率

根据聚合体系中自由基浓度的变化规律,“活性”自由基聚合按动力学可分为幂指数体系(Power Law System)和拟稳态体系(Stationary-state System)。对不外加自由基源(如热引发剂)的 Nitroxide-Mediated Stable Free Radical Polymerization, NM-SFRP 和 ATRP 一般属于前一体系;而有外加自由基源的聚合过程,如 Reversible Addition Fragment Chain Transfer, RAFT 一般属于后一体系。

对于 ATRP,由于终止反应,增长种自由基 $P_n \cdot$ 不断消耗,造成 $M_t^{n+1}X$ 的不断积累。 $M_t^{n+1}X$ 浓度的提高,导致活化-失活平衡强烈偏向于 $P_n - X$ 的生成,而自由基浓度则被限制在很低的量级,并持续下降。这样在降低聚合反应速率的同时,大大降低了死聚物的积累($R_p : [P_n \cdot], R_t : [P_n \cdot]^2$)。这就是 Fischer 指出的持久自由基效应(Persistent Radical Effect)^[21, 22]。如果体系没有初始自由基 $X \cdot$ 的加入,则其自由基浓度随聚合时间呈幂指数下降^[23~25]:

$$[P_n \cdot] = \left(\frac{K_{ATRP} [P_n - X]_0 [M_t^n]_0}{6k_t} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad (15)$$

其聚合速率可表示为:

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = k_p \left(\frac{K_{ATRP} [P_n - X]_0 [M_t^n]_0}{6k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \quad (16)$$

式中, $K_{ATRP} = k_{da} / k_a$ 为活化-失活平衡常数, M_t^n 为活化剂(通常是 Cl 或 Br 与过渡金属 Cu 的化合物), M 是单体。

2.2 多分散指数

在 $[P_n \cdot]$ 和 $[M]$ 恒定且只考虑活化-失活过程和增长反应的假设下, Fukuda 等^[23]根据随机过程原理推导出了活性自由基聚合的链长分布。每当链处于活化状态时,它的增长概率为 p , 重新失活的概率为 $1 - p$ 。当 t 时间内活化次数足够多时,活化过程可视为记数过程,满足 Poisson 分布。由于单位时间内的活化次数为 k_{act} , 所以 t 时间内的平均活化次数为 $y_n = k_{act} t$ 。这样 t 时间内完成 y 次活化的概率为:

$N(y) = e^{-y_n} y_n^y / y!$ 。如果在这个过程中再发生 x 次增长, 则 x 和 y 的二元联合分布 $N(x, y)$ 满足排列原理:

$$N(x, y) = \frac{e^{-y_n} y_n^y}{y!} (1-p)^y p^x P_{x+y-1}^x \quad (17)$$

对 y 从 0 到无穷加和后得到链长分布。则多分散指数 PDI , 可以表达为:

$$PDI = 1 + \frac{1}{x_n} + \frac{2}{y_n} \quad (y_n = k_{act} t) \quad (18)$$

式中, x_n 为数均链长。由式(18)可见, 当 $y_n \rightarrow \infty$ 时, PDI 趋向于 Poisson 分布的值, 即 $PDI = 1 + \frac{1}{x_n}$, 这时, 活性自由基聚合可等效为活性阴离子聚合。

在实际的聚合过程中, 单体浓度 $[M]$ 是会变化的。对幂指数体系, Fischer^[21, 22] 推导出:

$$PDI = 1 + \frac{1}{x_n} + \frac{8}{3} \left(\frac{1}{k_d t} \right) \quad (t \rightarrow 0) \quad (19)$$

$$PDI = 1 + \frac{[M]_0}{[P-X]_0} + \left(\frac{\pi k_p^3 ([P-X]_0)^{1/2}}{k_d k_c k_t} \right) \quad (t \rightarrow \infty) \quad (20)$$

对于 ATRP, Matyjaszewski^[24, 25] 基于 Fisher 的方程推导出:

$$PDI = 1 + \frac{1}{x_n} + \left(\frac{k_p ([P_n - X]_0 - [P_n - X])}{k_{da} [M_t^{n+1} X]} \right) \left(\frac{2}{c} - 1 \right) \quad (21)$$

3 ATRP 聚合动力学模型研究现状

在聚合反应工程领域, 建立动力学数学模型对深入了解聚合反应过程具有重要的意义, 基于第一性原理以及通过实验验证的模型是对传统的实验和经验的有力补充。此外, 反应动力学模型还可以进一步与反应器模型进行耦合, 给工业聚合生产提供有价值的可行性分析。

在“活性”自由基聚合方法提出后不久, 1999 年 Butte 等^[26] 开发出一种幂指数体系的通用模型, 他们通过对苯乙烯体系的 NM-SFRP 与 ATRP 进行模拟, 利用实验数据来验证了模型的可靠性。他们发现, 该模型对于分析“活性”自由基聚合是非常有用的工具。该模型的建立, 为后续的研究提供了重要的指导意义。同年, Fischer^[21, 22] 提出自由基聚合中存在持久自由基效应 (Persistent Radical Effect), 他认为正是该效应的存在, 才使得该类型聚合具有“活性”, 这个理论也被后来的一系列研究所证实。之后, 基于前人的研究成果 Ray 等^[27, 28] 建立了一个关于幂指数体系的“活性”自由基多组分共聚的动力学模型, 并将该动力学模型与不同的反应器模型 (间歇、半连续、连续釜式以及管式反应器) 进行耦合。该模型可以用来研究动力学参数, 如平衡常数、链增长和链终止速率常数对聚合反应性质的影响, 同时还可以运用它进行反应器类型和聚合操作条件的选择和优化。

3.1 矩方法

对于 ATRP 体系, 目前对模型方程的数学处理方法主要是矩方法^[29~42] 和蒙特卡罗法^[43~52], 也有研究小组运用商业软件进行模拟^[25, 53~64], 每一种方法都有它存在的理由和不可避免的缺陷。早在 1999 年, Zhu^[29] 就提出了利用矩方法来处理计算 ATRP 动力学模型, 该方法有效地简化了计算过程, 分析了聚合过程中的分子量变化。随后, 他们还考虑了 ATRP 过程中扩散的影响, 研究结果表明了聚合过程中的扩散效应, 总体上看是增强了“活性”的特征^[30]。

在对整个 ATRP 动力学过程进行了详细有效的研究之后, 浙江大学的罗英武课题组与该课题组合作, 建立了比较完整的基于矩方法的 ATRP 半连续聚合反应动力学的数学模型^[31, 32]。图 2 为从动力学模型建立到设计和控制梯度共聚物组分分布的详细流程图。

图 3 中对苯乙烯/丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯/氯乙烯三个具体体系的模拟结果表明, 模型不仅能准确预测单体转化率、分子量、分布指数随时间的变化关系, 还可以用来设计单体对的滴加策略, 更好地控制共聚物的梯度组成。

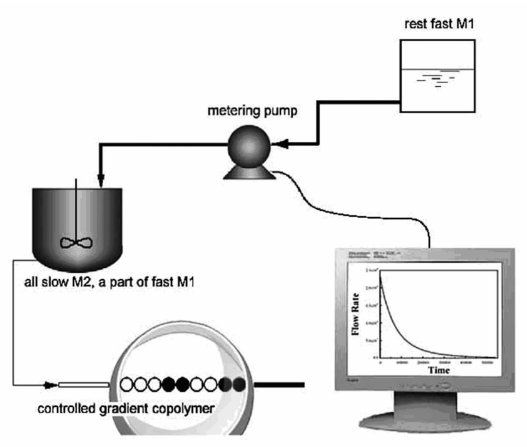


图 2 基于动力学模型的半连续 ATRP 示意图^[31]

Figure 2 Schematic illustration for the model-based semibatch ATRP^[31]

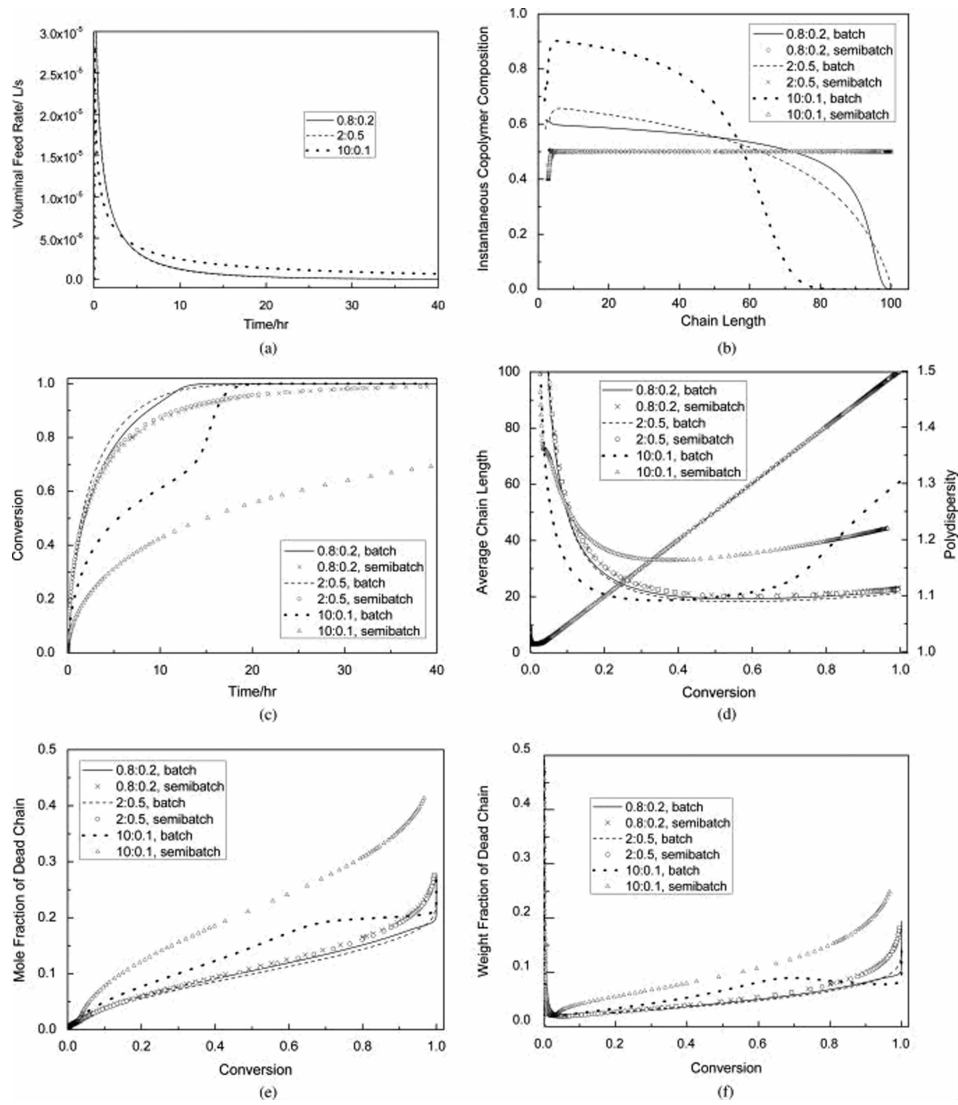


图 3 三个模型体系中 ATRP 半连续共聚反应合成组成均一的梯度共聚物(共聚组成 $F_1=0.5$)^[32]

Figure 3 Semibatch ATRP copolymerization of three model systems and targeted uniform copolymer composition ($F_1=0.5$)^[32]

2007 年, Soares 等^[33]第一次将拟动力学常数法用于处理 ATRP 共聚体系, 同时他们还研究了关于

单、双官能团引发剂的 ATRP 数学模型^[34,35]。Reyniers 小组^[36]系统地概括了关于基于矩方法的 ATRP 动力学方法论。Monteiro^[37]则提出利用“复合终止速率常数模型(composite k_t model)”来研究 ATRP 过程中基于链长依赖的扩散限制终止反应,该模型有助于更好地理解持续自由基效应在反应过程中的作用,同时还可以有效预测聚合物末端的活性以及研究细乳液中的分区效应。从图 4 中,可以明显地看出,正是由于持续自由基效应的存在,才使得 ATRP 具有与传统自由基聚合不同的特征,即:复合终止速率常数较大时($\langle k_t \rangle = 1 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),随着反应的进行,分子量呈线性增长(a),当转化率达到 50%时,分子量分布低至 1.05 左右(b);然而在不考虑持续自由基效应的条件下,分子量在聚合初期急剧增长后出现较低幅度的降低(c),分子量分布在反应过程中高居不下,后期甚至增长至 2.2(d)。同样是基于矩方法,近两年来,Zhu 等还研究了表面引发聚合^[38]和 ARGET ATRP^[39]的动力学过程。

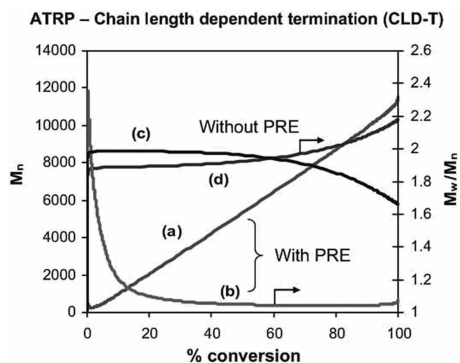


图 4 ATRP 动力学模拟结果示意图(数均分子量随转化率变化:(a),(c);分子量分布随转化率变化:

(b),(d),其中,(a),(b)与(c),(d)分别对应于 $\langle k_t \rangle = 1 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 与 $\langle k_t \rangle = 1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[37]

Figure 4 Kinetic simulations of an ATRP at 110°C (M_n vs conversion; curve (a) $\langle k_t \rangle = 1 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,

(c) $\langle k_t \rangle = 1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; PDI versus conversion; (b) $\langle k_t \rangle = 1 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, (d) $\langle k_t \rangle = 1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[37]

我们课题组在前人研究的基础上创新性地将半连续 ATRP 模型与梯度材料的热性能进行结合,提出了一种可以同时定制聚合物链结构和预测梯度材料玻璃转化温度的模型,该模型对材料的设计和应用具有一定的指导意义^[40]。图 5 是常规模式合成 MMA/HEMA 正向线性梯度共聚物时,模型对聚合物玻璃转化温度的预测曲线(左)和对应反应时间所得聚合物的实际 DSC 曲线(右)。从图中可以看出,模拟结果与实验数据吻合。从右图中的实验结果,我们还发现,在聚合过程中,聚合物链的梯度结构是随着 HEMA 单体循序加入而形成的,因此,聚合物玻璃转化温度的起点随时间朝着 PHEMA 富集的链段的 T_g 值递减,而由 PMMA 富集链段 T_g 值决定的聚合物玻璃转化温度的终点则未受到影响。

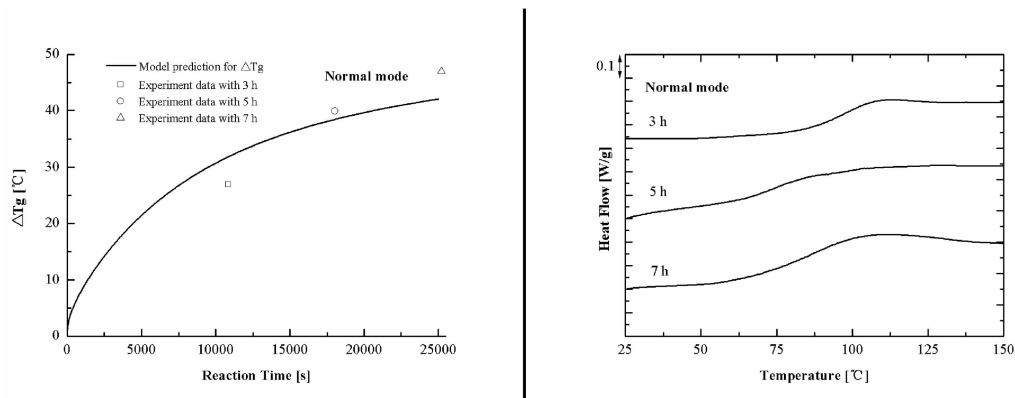


图 5 线性梯度共聚物玻璃转化温度区间的模型预测与实验数据对比(左:模拟曲线;右:DSC 曲线)^[40]

Figure 5 Comparison between model prediction and experimental data for the evolution of the T_g breadth in linear gradient copolymers as a function of reaction time (left: simulation curve; right: DSC curve)^[40]

基于上述模型与思想,我们还制备了嵌段/梯度/无规刷状聚合物,系统对比了不同接枝密度对聚合物组装机形貌的影响^[41]。通过以往的系统研究,我们对功能导向的化工产品制备过程的多尺度连贯的具体实施过程进行了总结(如图 6 所示),以上研究成果使得多尺度连贯思想得到了有效的实施,将化工领域中“过程强化”和“产品工程”这两大分支进行了有机的统一,拓宽了化工领域的研究范畴,为解决实际化工生产过程中存在的经验放大缺陷提供了依托^[42]。

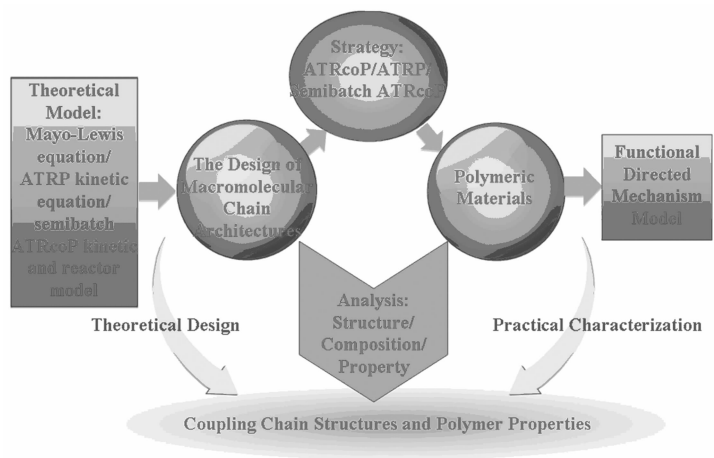


图 6 功能导向的聚合体系制备过程的多尺度连贯实施框架图^[42]

Figure 6 Schematic design idea of the multiscale generalization of the polymeric system^[42]

3.2 蒙特卡罗法

相比于矩方法,蒙特卡罗方法可以更精确地预测共聚物的分子量分布以及组成。Soares 等^[43~46]通过该方法对 ATRP 进行了模拟,证明该模拟方法可以很好地描述 ATRP 聚合过程以及预测聚合物分子量分布随聚合时间和单体转化率的变化。通过结合反应器模型,他们还用蒙特卡罗方法模拟了完整的间歇和半连续 ATRP 过程,并运用其指导梯度共聚物的合成。在间歇反应器中,当竞聚率相当的两种单体共聚时(如图 7(a)所示),模拟结果表明不同单体初始浓度导致的组分分布较窄,形成无规共聚物;而竞聚率相差较大的两种单体共聚时[如图 7(b)所示],导致的共聚组分分布较宽,以上结果表明,链长相同的情况下,嵌段共聚物比无规共聚物的共聚组分分布更宽。图 8 的模拟结果表明,间歇操作合成梯度共聚物由共聚单体的竞聚率和初始组成共同决定,而半连续操作方式在合成梯度共聚物时不受单体竞聚率的影响,在对聚合物结构控制上更有优势。

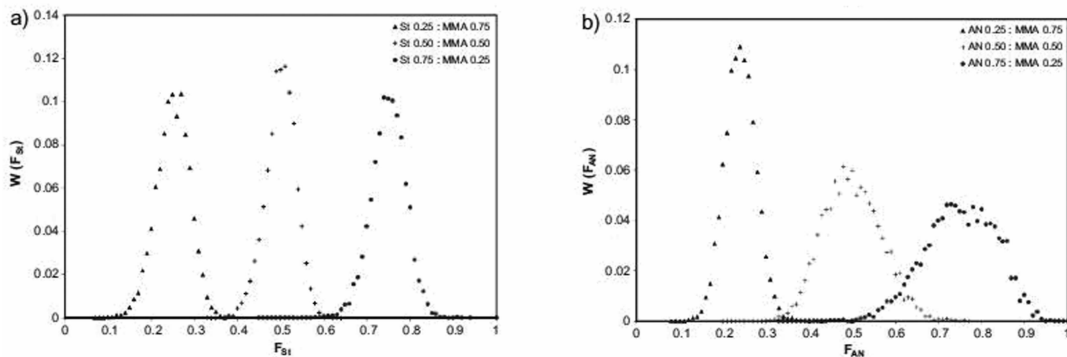


图 7 St-MMA(a)和 AN-MMA(b)共聚体系在单体转化率达到 0.995 时的组成分布^[45]

Figure 7 Chemical composition distributions of St-MMA (a) and AN-MMA (b) copolymers for a total monomer conversion of $x=0.995$ ^[45]

Billingham^[47]则是运用蒙特卡罗模拟了 ATRP 支化共聚单烯与双烯单体的过程,实验结果充分验证了模拟结果,研究为反应过程中出现的一级、二级环化以及形成不均匀的复杂支化大分子聚合物提供了

有力的证据。Matyjaszewski^[48]则是模拟了 ATRP 共聚单烯与双烯单体过程中的凝胶化现象,模拟存在一定的误差,但是研究结果有助于更深入地理解凝胶点与不同参数间的依赖关系,为建立更完善的模型提供借鉴。

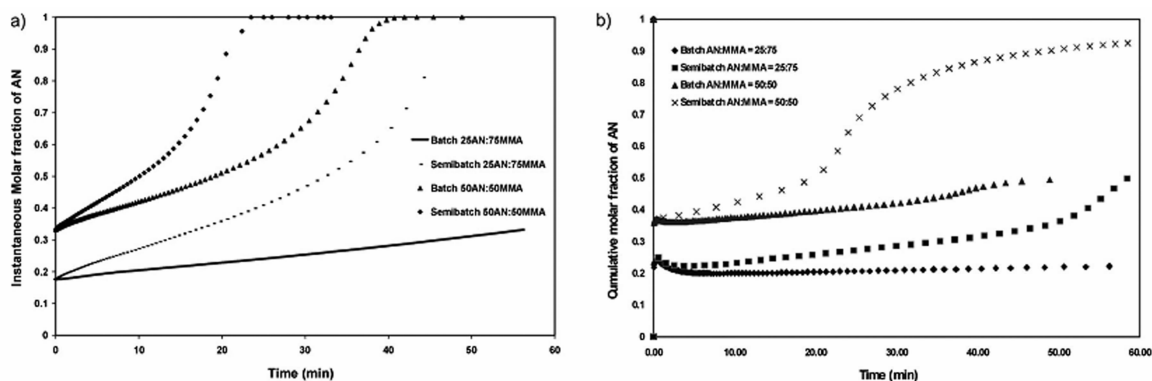


图 8 间歇与半连续反应器中 AN 的瞬时(a)和累积组成(b)^[46]

Figure 8 Instantaneous molar fraction (a) and Cumulative molar fraction (b) of AN in AN-MMA copolymers in batch and semibatch reactors^[46]

最近,Reyniers 小组与 Matyjaszewski 小组^[52]一起运用动态蒙特卡罗模拟研究了 ATRP 梯度共聚物的梯度特性、全局链长的控制和大分子链末端的功能化,如图 9 所示。模型考虑了扩散限制的终止反应,通过比较定义的梯度误差值与理论值,定性分析了梯度共聚物的组成,模拟结果可以为研究者合成梯度分布较好的共聚物提供依据。

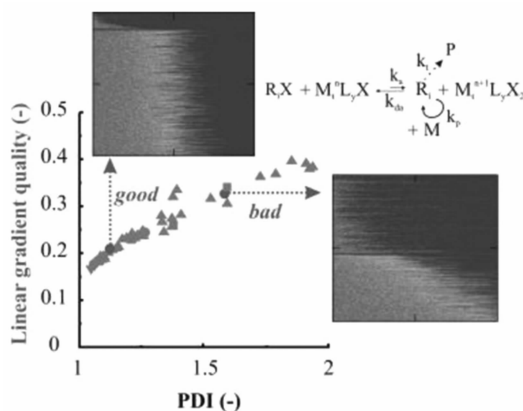


图 9 间歇 ATRP 合成梯度共聚物的动态蒙特卡罗模拟^[52]

Figure 9 Kinetic Monte Carlo simulations for the linear gradient quality in batch ATRP^[52]

3.3 商业软件

毋庸置疑,商业软件是最方便的,由于较高的程序购买费用,它只属于有限的研究小组。Wulkow^[53]综述了在计算机辅助模拟下,PREDICI 软件在聚合反应工程的应用,图 10 是利用该软件进行聚合过程模拟的实例。PREDICI 软件是 CIT 的 Wulkow 博士在研究多反应动力学计算算法后开发出的聚合过程应用软件,它的核心是利用离散 Galerkin h-p 法来计算聚合物的相对分子质量分布。这种方法在计算分布时没有利用准稳态假设、长链假设等,而是利用高维微分方程组的性质数值求解,直接得到分布性质,而不是得到分布的一些统计性质。该软件已经从早期的对聚合反应动力学微分方程求解和参数估算发展到了一个全面的、可以模拟几乎所有聚合过程的综合性软件、如自由基聚合、“活性”自由基聚合、乳液聚合等等。

早期,Matyjaszewski 课题组^[54~57]运用 PREDICI 软件对苯乙烯/丙烯酸丁酯体系的 ATRP 聚合做了深入的研究,通过实验与模拟,得到了一系列重要的结论,他们发现终止反应受限于能够掩盖自由基效应

的扩散控制,他们还对甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯的 ATRP 聚合动力学进行了研究,同时运用模拟的方法解释了观察到的结果。2002 年,Matyjaszewski^[58]撰文描述了“活性”聚合中间歇活化失活循环对共聚单体消耗速率的影响,进而影响了聚合物分子量分布和共聚物链结构,同时间歇的活化过程还能导致立位体选择聚合的方式转变。Hutchinson 等^[59, 60]也对苯乙烯和丙烯酸丁酯的间歇以及半连续 ATRP 进行了模型化研究。Du Prez^[61]用软件模拟了运用管式反应器的连续 ATRP 合成嵌段共聚物的过程,并成功计算了反应过程中不同共聚单体在聚合物链中序列分布随聚合度变化情况。Reyniers 小组^[62]详细地研究了 ATRP 合成聚丙烯酸异冰片酯的聚合动力学,研究表明扩散限制的终止反应存在于整个聚合过程,而扩散限制的失活反应在达到高转化率时不允许忽略。最近,Bergenudd^[63]通过 GEPASI 软件(一种化学与生物化学反应动力学仿真与优化软件)模拟了 ATRP 过程中的可控性的极限,研究表明 ATRP 平衡常数的无限增大,将导致聚合反应的失控,它根据不同的反应条件,存在一最大值。早在 2008 年,Matyjaszewski 组^[25]就对常规 ATRP,逆 ATRP 及同时可逆常规引发 ATRP 等不同类型的 ATRP 进行了动力学模拟研究,得出了这些不同 ATRP 方法的最佳反应条件。随着引发剂再生活化剂的 ATRP[Initiators for Continuous Activator Regeneration(ICAR), ATRP]的提出,他们^[64]还运用软件对该过程进行了动力学研究,对实验有一定的指导作用。

此外,还有一些工作是针对 ATRP 反应过程的某个方面进行模拟研究,如末端功能化^[37, 52, 65],表面引发反应的自由基终止现象^[66]以及分散体系中的区域效应^[67~73]等。

4 结论与展望

在聚合反应工程领域,一个完善数学模型的建立对于传统的实验和经验是有力的补充。而建立在第一性原理以及实验验证的基础之上的可靠模型,可以作为实际操作的替代品,用于一些实验费用高,操作不方便或者不安全的研究中^[74]。本文根据传统自由基聚合理论,结合 ATRP 与传统自由基聚合的异同,概括总结了 ATRP 动力学模型,系统分析了已有的 ATRP 动力学模型研究。此外,综述对三类不同的模型处理方法(矩方法、蒙特卡罗法、商业软件包)进行了分析总结。其中,矩方法可以很简便描述转化率、平均分子量及组分随反应时间的变化,但无法计算共聚物分子量的分布及组成;蒙特卡罗相比矩方法有一定的优势但计算时间却很长;商用软件的开发虽然大大缩短了时间,却要面对较高的科研成本及软件包固有的缺陷。研究者们可以根据研究的重点,选择最合适的工具来解决问题,得到最好的结果。

随着研究的深入以及绿色环保的客观要求,ATRP 技术不断地得到丰富与发展,电子转移再生活化剂的 ATRP 新方法的提出,大大减少了反应中过渡金属催化剂的用量,使过程变得更加环保。然而,为了更大限度地开发该技术的潜能,从理论的角度,研究者们就需要对反应动力学做更深入的研究,进一步洞悉反应的进程,解决仍然存在的问题,例如,如何提高聚合物的分子量,如何更精确地控制组成分布以及如何更好地保持聚合物链的活性等等;从工程的角度,研究者们应将反应动力学与反应器进行关联,考虑反应器中流场分布和温度场分布情况对分子量及其分布的影响,研究催化剂的存在形式等等。因此,不管是在理论研究方面还是工程应用方面,动力学研究对于实现 ATRP 的工业化都至关重要。

参考文献:

[1] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721~1723.

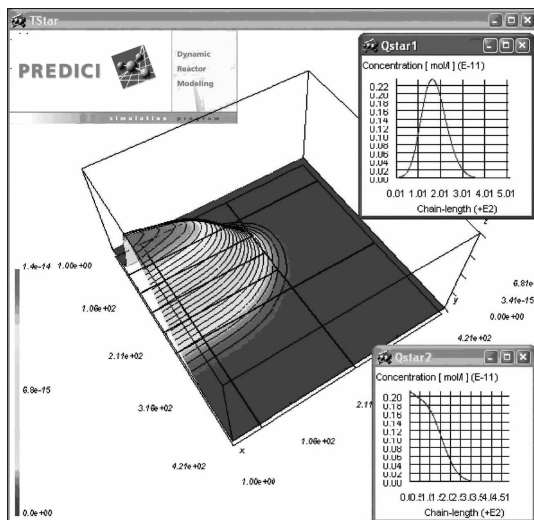


图 10 PREDICI 软件的模拟实例^[53]

Figure 10 Exemplary results of a Galerkin 1D-2D simulation via PREDICI^[53]

- [2] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614~5615.
- [3] Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7901~7910.
- [4] Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921~2990.
- [5] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. *Chem Rev*, 2001, 101: 3689~3746.
- [6] Szwarc M. *Nature*, 1956, 178: 1168~1169.
- [7] Matyjaszewski K, Davis T P. *Handbook of Radical Polymerization*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [8] Matyjaszewski K, Tsarevsky N V. *Nat Chem*, 2009, 1: 276~288.
- [9] Siegwart D J, Oh J K, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 18~37.
- [10] Jakubowski W, Min K, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2006, 39: 39~45.
- [11] Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2012, 45: 4015~4039.
- [12] 潘祖仁. 高分子化学(增强版)第一版. 北京:化学工业出版社,2010.
- [13] Odian G. *Principles of Polymerization*, NY: Wiley-Interscience, 1991.
- [14] Mayo F R, Lewis F M. *J Am Chem Soc*, 1944, 66: 1594~1601.
- [15] Fukuda T, Ma Y D, Inagaki H. *Macromolecules*, 1985, 18: 17~26.
- [16] Merz E, Alfrey T, Goldfinger G. *J Polym Sci*, 1946, 1: 75~82.
- [17] Fukuda T, Ma Y D, Inagaki H. *Makromol. Chem. Rapid Commun*, 1987, 8: 495~499.
- [18] Walling C. *J Am Chem Soc*, 1949, 71: 1930~1935.
- [19] Atherton J N, North A M. *Trans Faraday Soc*, 1962, 58: 2049~2057.
- [20] Heuts J P A, Davis T P. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 371~375.
- [21] Fischer H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 1885~1901.
- [22] Fischer H. *Chem Rev*, 2001, 101: 3581~3610.
- [23] Goto A, Fukuda T. *Prog Polym Sci* 2004, 29: 329~385.
- [24] Tang W, Tsarevsky N V, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1598~1604.
- [25] Tang W, Matyjaszewski K. *Macromol Theory Simul*, 2008, 17: 359~375.
- [26] Butte A, Storti G, Morbidelli M. *Chem Eng Sci*, 1999, 54: 3225~3231.
- [27] Zhang M, Ray, W H J *Appl Polym Sci*, 2002, 86: 1630~1662.
- [28] Zhang M, Ray, W H J *Appl Polym Sci*, 2002, 86: 1047~1056.
- [29] Zhu S P. *Macromol Theory Simul*, 1999, 8: 29~37.
- [30] Delgadillo-Velazquez O, Vivaldo-Lima E, Quintero-Ortega I A, Zhu S P. *AIChE J*, 2002, 18: 2597~2508.
- [31] Wang R, Luo Y W, Li B G, Sun X Y, Zhu S P. *Macromol Theory Simul*, 2006, 15: 356~368.
- [32] Wang R, Luo Y W, Li B G, Zhu S P. *AIChE J*, 2007, 53:174~186.
- [33] Al-Harathi M, Soares J B P, Simon L C. *Macromol React Eng*, 2007, 1: 468~479.
- [34] Al-Harathi M, Cheng L S, Soares J B P, Simon L C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 2212~2224.
- [35] Al-Harathi M, Soares J B P, Simon L C. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 469~483.
- [36] D'Hooge D R, Reyniers M F, Marin G B. *Macromol React Eng*, 2009, 3: 185~209.
- [37] Johnston-Hall G, Monteiro M J. *Macromol Theory Simul*, 2010, 19: 387~393.
- [38] Gao X, Feng W, Zhu S, Sheardown H, Brash J L. *Macromol React Eng*, 2010, 4: 235~250.
- [39] Li X, Wang W J, Li B G, Zhu S. *M Macromol React Eng*, 2011, 5: 467~478.
- [40] Zhou Y N, Li J J, Luo Z H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 3052~3066.
- [41] Li J J, Zhou Y N, Luo Z H. *Soft Matter*, 2012, 8: 11051~11061.
- [42] Zhou Y N, Luo Z H, Chen J H. *AIChE J*, 2013, doi: 10.1002/aic.14057.
- [43] Al-Harathi M, Soares J B R, Simon L C. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291: 993~1003.
- [44] Al-Harathi M, Soares J B P, Simon L C. *Macromol React Eng*, 2007, 1: 95~105.
- [45] Al-Harathi M, Masihullah J K, Abbasi S H, Soares J B P. *Macromol Theory Simul*, 2009, 18: 307~316.
- [46] Al-Harathi M, Khan M J, Abbasi S H, Soares J B P. *Macromol React Eng*, 2009, 3: 148~159.
- [47] Bannister I, Billingham N C, Armes S P. *Soft Matter*, 2009, 5: 3495~3504.
- [48] Gao H, Polanowski P, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2009, 42: 5925~5932.
- [49] Najafi M, Roghani-Mamaqani H, Salami-Kalajahi M, Haddadi-Asl V. *Chin J Polym. Sci*, 2010, 28: 483~497.
- [50] Najafi M, Roghani-Mamaqani H, Haddadi-Asl V, Salami-Kalajahi M. *Adv Polym Technol*, 2011, 30: 257~268.
- [51] Drache M, Drache G. *Polymers*, 2012, 4: 1416~1442.
- [52] Van Steenberge P H M, D'hooge D R, Wang Y, Zhong M, Reyniers M-F, Konkolewicz D, Matyjaszewski K, Marin G B. *Macromolecules*, 2012, 45: 8519~8531.

- [53] Wulkow M. *Macromol React Eng*, 2008, 2: 461~494.
- [54] Arehart S V, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32: 2221~2231.
- [55] Shipp D A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32: 2948~2955.
- [56] Shipp D A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33: 1553~1559.
- [57] Ziegler M J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2001, 34: 415~424.
- [58] Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2002, 35: 6773~6781.
- [59] Fu Y, Mirzaei A, Cunningham M F, Hutchinson R A. *Macromol React Eng*, 2007, 1: 425~439.
- [60] Fu Y, Mirzaei A, Cunningham M F, Hutchinson R A. *Macromol Symp*, 2007, 259: 151~163.
- [61] Dervaux B, Junkers T, Barner-Kowollik C, Du Prez F E. *Macromol React Eng*, 2009, 3: 529~538.
- [62] D'hooge D R, Reyniers M F, Stadler F J, Dervaux B, Bailly C, Du Prez F E, Marin G B. *Macromolecules*, 2010, 43: 8766~8781.
- [63] Bergenudd H, Jonsson M, Malmström E. *Macromol Theory Simul*, 2011, 20: 814~825.
- [64] D'hooge D R, Konkolewicz D, Reyniers M F, Marin G B, Matyjaszewski K. *Macromol Theory Simul*, 2012, 21: 52~69.
- [65] Lutz J F, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203: 1385~1395.
- [66] Zhou D, Gao X, Wang W J, Zhu S. *Macromolecules*, 2012, 45: 1198~1207.
- [67] Kagawa Y, Zetterlund P B, Minami H, Okubo M. *Macromol Theory Simul*, 2006, 15: 608~613.
- [68] Kagawa Y, Zetterlund P B, Minami H, Okubo M. *Macromolecules*, 2007, 40: 3062~3069.
- [69] Simms R W, Cunningham M F. *Macromolecules*, 2008, 41: 5148~5155.
- [70] Zetterlund P B, Kagawa Y, Okubo M. *Macromolecules*, 2009, 42: 2488~2496.
- [71] Zetterlund P B. *Macromolecules*, 2010, 43: 1387~1395.
- [72] Thomson M E, Cunningham M F. *Macromolecules*, 2010, 43: 2772~2779.
- [73] Zetterlund P B. *Macromol Theory Simul*, 2011, 20: 660~666.
- [74] Mueller P A, Richards J R, Congalidis J P. *Macromol React Eng*, 2011, 5: 261~277.

Kinetic Modeling of Atom Transfer Radical Polymerization

ZHOU Yin-ning, LUO Zheng-hong*

(*Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

Abstract: Atom transfer radical polymerization (ATRP) is one of the most extensively studied “living”/controlled radical polymerization (CRP) methods, not only owing to its simple, mild reaction conditions and broad applicability, but also it can be easily applied to produce polymeric materials with well-defined structure. In order to well understand and control the polymerization process, it is necessary to develop a comprehensive kinetic model for ATRP and coupling it with different reactor models, which can be useful for researchers to control over chain microstructure with predetermined molecular weight and narrow polydispersity, as well as copolymer composition and its composition distribution, and also optimize the polymerization conditions. This review illustrates the establishment of the appropriate ATRP kinetic model based on the theory of conventional free radical polymerization. Moreover, it also makes a comparison of the mechanism between “living”/controlled and conventional free radical polymerization examples in order to reveal the similarities and differences of the two methods within this field. In addition, we detail the research work concerning the kinetic modeling of ATRP, and more attention has been paid to analyze and summarize on the kinetic models from the point of different mathematical processing methods (method of moment, Monte Carlo simulation, and commercial software-PREDICI, GEPASI etc.).

Key words: Atom transfer radical polymerization (ATRP); Kinetic model; Reactor model