

自由基交联共聚合理论模型进展

黄岐善, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所, 杭州 310027)

摘要: 从模型所使用的数学方法, 对自由基交联共聚合理论的模型: 概率统计模型、动力学模型和基于逾渗的计算机仿真模型的进展进行了综述

关键词: 交联; 自由基聚合; 溶胶 凝胶分数

前 言

今天随着离子交换树脂、吸附树脂和特种工程塑料的广泛应用, 通过自由基机理合成的交联聚合物有着越来越重要的地位, 因此自由基交联共聚合理论有了很大的发展。交联聚合物形成^[1,2]主要有三种机理: (1)逐步聚合; (2)自由基交联共聚合; (3)高分子间交联反应。逐步交联聚合特点是物系中同时存在单体、二聚体…直到 n 聚体, 反应可在任意两“ n 聚体”分子的官能团间发生, 交联形成机理是官能团间随机反应, 交联结构具有相同的动力学历程。自由基交联聚合过程中, 增长自由基和基链(基链是一种假想链, 即将交联大分子链上所有交联键结切断所得到的大分子链)上悬挂双键(双烯单体中一个双键加成进入主链, 另一个未反应双键称为悬挂双键)反应形成交联点, 由于链增长反应非常之迅速, 因此交联结构记录了动力学历程。高分子间交联反应则是线形大分子通过和交联剂反应相互交联形成不溶不熔物质, 一般可视为随机交联过程。

交联理论始于 Flory^[1]和 Stockmayer^[3]建立的经典统计交联理论, 它奠定了理论发展的基本框架。交联理论从其应用的数学基础可分为三类: (1)概率统计模型^[1,3-5]; (2)动力学模型^[6-8]及统计动力学联合模型^[9-12]; (3)基于逾渗(Percolation)的计算机仿真模型^[13]。经典统计理论成功地应用于热力学平衡物系—逐步聚合体系, 但由于理论基本假设的局限, 无法描述动力学控制体系——自由基交联聚合。近二十年来, 自由基交联共聚合理论有很大发展, 作者分别介绍概率统计模型、动力学模型和计算机逾渗仿真模型的进展。

1 统计理论及其修正模型

1.1 经典统计理论

统计理论从其所使用的数学方法可分为三类: (1) Flory-Stockmayer 模型^[1,3]; (2)递归(Recursive)模型^[4]; (3) Cascade 模型^[5]。统计模型关键是必须能对单体或交联结构的不同反应状态加以描述, 以便进行统计意义上的分析, 其中所谓反应状态是指单体和交联结构在反应过程中所处的状态, 这可由反应官能团的数目和官能团相邻结构表征。

作者简介: 黄岐善, 1993年天津大学获高分子化工学士学位, 1996年浙江大学获化学工程硕士学位, 现于浙江大学高分子科学与工程研究所师从潘祖仁先生攻读博士学位, 研究方向为聚合反应工程、高分子材料合成。曾从事水性涂料、聚合过程在线检测系统、高吸油树脂等项目的研究, 现从事自由基交联共聚合理论研究和聚合过程模拟, 发表论文 10余篇。

Flory-Stockmayer模型的核心是聚合物体系中所有分子和各种结构是由不同反应状态的单体(和其他)单元组合而成,官能团间通过随机反应形成溶胶和凝胶分子,终产物性质和聚合过程无关,仅与反应初始和终止状态有关,反应被认为是平衡过程。F-S理论的基本假设有:(1)所有双键等活性;(2)双烯单体的两个双键反应活性互相独立;(3)反应物系中存在有限物种时禁止环化反应。

递归模型是 Macosko和 Miller^[4]提出的,其假设无分子内环化反应及屏蔽效应,递归方法的本质是线性 Markovian链过程,使用概率统计期望函数。Landin和 Macosko^[14]随后建立了包括环化反应的单烯/双烯自由基交联共聚合递归模型。

Cascade模型,由于链式交联共聚合中,经典统计理论 F-S模型的基本假设经常是无法满足的,而且强烈的环化(分子内反应)会形成非均相结构,于是 Gordon扩展了 Flory-Stockmayer模型,建立了 Cascade模型。模型考虑了双键不等反应活性和单体取代效应,对环化反应采用平均场处理方法。模型可以得到结构性质的二阶或高阶平均值,但由于模型采用概率生成函数法,因此在描述分子量分布时方程形式非常复杂。

统计模型的优点在于可比较简单地扩展到多官能团单体,且可处理复杂系统,并提供如分子量、弹性活性链及环化度等结构信息^[15],表1为统计理论可计算的结构参数。统计模型缺点有:首先是以状态函数来代替时间函数,因此不可能提供时间依赖的反应信息,这些信息对工业化生产非常重要;其次统计模型视反应为平衡过程,因此只能应用于逐步缩合聚合,对不可逆动力学控制的自由基聚合则会出现较大偏差;第三点是递归模型不能提供聚合物尺寸分布信息,而 Cascade模型只有简单体系可得到尺寸分布。

表 1 统计理论可计算的结构参数

凝胶点之前:	数均或重均分子量,平均组成分布,回转半径
凝胶点:	临界转化率,官能团临界摩尔比
凝胶点之后:	溶胶数均或重均分子量及其分布,平均组成分布,回转半径;溶胶/凝胶分数;链间相互作用强度(拓扑约束)

1.2 统计理论修正模型

经典统计理论假设使其无法描述动力学控制的交联聚合体系——自由基交联聚合,因此许多学者对此提出了修正,其中非等反应活性修正^[16]比较普遍且比较简单,近年来的一些模型基本都包括了这样的修正,因此不再赘言,下面分别对其它一些修正进行介绍。

1.2.1 基链链长漂移修正 Doston^[17]认为经典统计凝胶化理论先验假设基链链长和组成分布不随转化率改变,并且对自由基聚合而言,理论基本假设常常失效,常常出现如下偏差:(1)链引发反应是速率控制步骤,因此统计模型内在固有的随机性化学反应假设成问题;(2)双键不等活性会产生组成漂移;(3)如单体耗尽或者速率常数变化导致各种竞争反应相对速率发生变化,使得链长漂移。Doston以 MMA和 EGDMA自由基交联共聚合体系为研究对象,以消除双键不等活性因素,其基本方法是将转化率划分为非常小的时间间隔,认为在此微时间段内,基链链长和组成恒定,并指出凝胶点后不可进行这种简化。实验结果表明凝胶点对于双烯单体浓度并不是很敏感,且对链长依赖性也不强烈,重均分子量和逾渗理论结果接近。

1.2.2 取代效应修正 Dusek^[18]采用树型模型,考虑了分子内反应,以三官能团且有一级取代效

应(一级取代效应是指一个没有反应的官能团活性依赖于同一个单体上其他已反应官能团的个数,其和聚合物系中其它单体没有任何关系,简称为 FSSE)单体为例,应用 Monte-Carlo 仿真研究了有取代效应的逐步聚合物系凝胶化过程。Dusek 通过外插有限系统到无限系统,发现 Monte-Carlo 仿真凝胶网络形成结果和动力学理论实际上是等同的。

Doston^[19]采用“Superspecies”方法对具有一级核壳取代效应双链单体自由基聚合进行了分析。“Superspecies”法实质是将动力学和统计模型相结合,其要求将所有非随机性结构单元形成过程通过动力学方程表达出来,然后以统计方法将动力学方程结合起来,当反应过程中所有非随机性因素都被考虑到时,则可较好地描述聚合物系。

1.2.3 环化反应修正 Scranton^[20]等沿用 Gordon 的概率生成函数法,即内在假设反应过程是一阶 Markovian 过程,考虑环化反应,终止方式及凝胶效应,修正了经典凝胶化理论。模型基本假设为:(1)双键等活性;(2)双键反应活性独立;(3)增长自由基链数目相对于死聚物大分子链数目可忽略。由此可见,模型基本假设和经典统计理论相同,因此也不适于描述自由基交联体系。随后 Scranton 等^[21]又提出自由基聚合中链增长方向性的问题,指出实际聚合物链一端是由引发反应开始的,而另一端是由终止反应而结束的,因此在概率统计上存在不等问题。

2 动力学模型

2.1 经典动力学理论

统计理论和动力学理论出发点根本不同,尽管对理想缩聚体系两者结果一致,但并不等价。统计理论认为整个聚合过程是 Markovian 过程,得到的分子量分布是 Markovian 分布;动力学模型以质量作用原理为依据,各反应加成步骤可以是 Markovian 过程,但终产物却是非 Markovian 性质,因此动力学模型更适合于描述自由基交联聚合体系。但动力学理论必须考虑聚合物系中所有分子,包括无穷大分子——凝胶分子,因此相应的动力学微分方程无穷多,这些方程常可转化为一个生成函数形式的偏微分方程。实际应用中,为简化方程而发展了 Monte-Carlo 仿真^[7]及拟动力学常数法^[10],前者在 Smoluchowski 型 Coagulation 动力学仿真交联结构的生成中得到应用,后者是 Tobita-Hameielec 在其自由基交联共聚合模型中提出的。下面从经典动力学方程开始,对近 20 年的发展作一简介。

2.1.1 经典动力学方程 Mikos^[6]应用矩方法建立了动力学模型,并推导了反应器模型,研究了凝胶点、玻璃化温度和凝胶溶胶分数。模型假设:(1)无分子内交联反应;(2)无解聚反应;(3)无前末端效应;(4)双烯单体反应活性独立;(5)自由体积加和性和拟稳态假定成立。处于动力学方程的要求,模型将聚合物系中三种双键加以区分,即对悬挂双键也加以考虑,所以基元反应相当复杂。Mikos 认为基链平均有效交联数为 2 时为凝胶点,并认为凝胶点之后,反应为扩散控制,模型借鉴 O'Driscoll^[22]自由基聚合链缠结模型来描述这种扩散效应。

2.1.2 Smoluchowski 形式的 Coagulation 方程 Galina^[7]应用该方程,描述了三官能团单体逐步聚合中大分子尺寸的演变,发现只有在双键等活性且不随转化率变化的条件下,动力学控制的聚合物系中大分子尺寸分布和 Cascade 理论描述相同。模型忽略了分子内反应,从能量的观点考虑了 FSSE 效应,从 Coagulation 方程出发,应用生成函数法进行数学简化,得到比较满意的数学模型,然后用 Monte Carlo 法仿真。

2.1.3 拟动力学常数法 Tobita-Hameielec^[8,10]应用拟动力学常数法将共聚合方程转化为具有均

聚方程的形式,应用拟稳态假定和长链近似,根据质量作用原理对自由基和基链分子作物料衡算,假设物系体积恒定得到模型方程 Tobita并给出了凝胶点之后溶胶和凝胶分数的动力学方程,指出凝胶点之后动力学方程求解存在很多问题,如初始条件不可知以及拟动力学常数变化

由上可见,动力学模型的优点在于概念清晰和数学表达式简单,且可提供主要的化学信息,如化学反应活性、反应路径、官能度等。但其也存在缺点,如对多官能团单体,解析解几乎是不存在的;且动力学模型得不到聚合物交联网络反应-结构相互关系的信息,具体来说即由于将凝胶分子视为物系中最大的分子,而不能得到凝胶内部的信息,尤其在凝胶点后,动力学处理非常困难。由于动力学模型不能表达凝胶点之后的情形,因此许多研究者将动力学方法和统计理论结合起来,发展了统计动力学联合法

2.2 统计动力学联合法

动力学模型在凝胶点前结果较好,但凝胶点后二阶及高阶矩的发散使其出现难以克服的困难。但是概率统计理论在凝胶点后却能以较简洁的形式表达结构信息,所以有学者将统计概念和动力学理论结合起来,提出了统计动力学联合法。统计动力学联合法比较有代表性的模型有 Tobita-Hameielec模型、罗英武的递归模型、Oguz的两相模型,下面分别进行介绍。

Tobita-Hameielec^[9,10]将交联密度分为瞬时交联密度 (Instantaneous crosslink density)和附加 (Additional crosslink density)交联密度,引入基链交联密度随着时间(转化率)的变化关系,然后用拟动力学常数法,建立了分子量、凝胶-溶胶分数模型。Tobita模型关键在于将交联密度定义为转化率和双烯单体两者的函数,而此前学者只将交联密度作为双烯含量的函数。模型基于悬挂双键物料衡算方程得到瞬时交联密度方程,再由两者定义导出附加交联密度。于是在转化率为 n 时,对于转化率为 b 时形成的基链,其交联密度 $d(b,n)$ 为瞬时交联密度和附加交联密度之和:

$$d(b,n) = d(b) + d_a(b,n) \quad (1)$$

$d_a(b,n)$ 为附加交联密度, $d(b)$ 为瞬时交联密度。Tobita应用拟动力学常数法和Flory溶胶重量分数方程^[1],给出当转化率 $X=h$ 时,在转化率 $X=\theta$ 时生成的基链属于溶胶的重量分数为

$$W_s(\theta, h) = \sum_{r=1}^{\infty} w_r(\theta) [1 - d(\theta, h) W_g(\theta, h)]^r \quad (2)$$

其中, $w_r(\theta)$ 为链长为 r 的聚合物在转化率 θ 时的重量分数,于是在转化率 $X=h$ 时,聚合物系的凝胶分数为:

$$W_g(h) = \frac{1}{h} \int_0^h W_g(\theta, h) d\theta \quad (3)$$

罗英武^[2]认识到Tobita模型中对于凝胶分数的讨论只考虑在同一转化率时刻生成的基链相互之间交联形成的凝胶对凝胶分数的贡献,而实际反应时是不同转化率时刻生成的基链相互之间交联形成的凝胶对凝胶分数都有贡献,因此对凝胶分数的计算应该重新考虑。于是应用递归方法,以比较简化的方式推导得到了凝胶分数模型方程,其形式为:

$$W_g(x, h) = 1 - \sum_{r=1}^{\infty} W_r(r, x) \left\{ 1 - \int_0^x \frac{d_b(U, x)}{d} W_g(U, h) dU - \int_x^h \frac{d_a(x, \lambda)}{\lambda} W_g(\lambda, h) d\lambda \right\}^r$$

$$\bar{W}_g(h) = \frac{1}{h} \int_0^h W_g(x, h) dx \quad (4)$$

式中, x, h, U, λ 均为转化率,且有 $h > \lambda > x > U$, x, U, λ 均为中间变量, $W_r(r, x)$ 为链长为 r 的聚合物在转化率 x 时的重量分数, $d_b(U, x)$ 和 $d_a(x, \lambda)$ 均为附加交联密度

Oguz Okay^[11]从动力学机理入手,将聚合物系中基链大分子看成是反应物种,使用统计-动力学联合法建立模型。由该模型得到聚合物系开始时就存在溶胶和凝胶两相,且假定:(1)溶胶相中自由基浓度服从稳态假定;(2)忽略凝胶相中自由基对悬挂双键的进攻。由于双烯单体浓度一般较少,于是进一步简化,将悬挂双键看成三元共聚合第三单体的双键,忽略环化反应和链转移反应,对溶胶相自由基应用拟稳态假定,并用动力学矩的方法简化数学处理。模型对凝胶点之后处理也应用 Flory 概率统计凝胶分数方程。

Zhu^[12]将上述的 Tobita-Hamielec 动力学模型和 Macosko-Miller 发展的递归方法结合起来,对于单烯/双烯自由基交联共聚合中交联密度的影响进行了研究。在双键不等活性以及环化反应强烈时,忽略交联密度分布会有很大影响。

3 基于逾渗理论的计算机仿真

计算机仿真可以很好地考虑空间相关性,如成环反应,其一般分为晶格仿真和非晶格(Off-lattice)仿真^[5]。n 维空间网络理论最重要的是逾渗理论,其一般基于坚硬晶格点随机连接,可以解释如环化反应和排除体积效应等空间效应,并且可以考察系统非均匀性,较好地描述了链增长过程中环化反应程度^[23,24]。对逾渗计算机仿真研究的主要兴趣集中在凝胶点时刻即临界区域,例如临界指数和逾渗律之间的关系。现有研究发现不论是否使用了 Spain-tree 接近描述环化反应,这些指数关系和经典 Markovian 体系不同^[8]。

Eichinger^[23]等发展了非晶格仿真模型,其考虑了基元链的不同构象。随着转化率逐渐上升,相互作用球直径逐渐上升,其直径决定两反应基团成键所必需的反应体积,模型缺点是没有考虑交联反应导致的构象重排。Muthukumar^[25]等发展的聚合物链上基团扩散控制反应仿真模型,其中考虑了由于构象重排成键,因此适用于平衡物系,如纯化学控制物系。

对快速反应,其链增长反应速率和必须的构象重排速率相互间具有可比性,或者链增长反应速率更高,于是坚硬晶格的计算机仿真则比较真实,如多烯化合物自由基聚合。Manneville 和 De Seze^[24]第一个提出多官能团单体自由基聚合的仿真模型,其基于立方晶格模型,其中每一个立方晶格代表一个二官能团或多官能团单体。模型缺点是没有考虑单体及聚合物的流动性,并且所有自由基是在反应开始之前就引发了,即自由基“快引发”模型。此后一些模型^[25]多是对此模型的修正,如考虑溶剂分子或是单体分子的运动,但仍采用“快引发”假设且没考虑聚合物链的运动,虽然仿真结果给出了多官能团单体聚合反应一些结果,但是预测动力学链长较短,且凝胶转化率较高。

Boots 和 Pandey^[26]则在上述模型中加入了更为真实的引发过程,即允许以常数速率随机选择单体分子进行引发,仿真结果显示了内部交联的簇所产生的非均相结构。该模型对“快引发”模型进行了改进,但是没考虑到引发剂类型和相应半衰期的影响。坚硬晶格模型逾渗研究另一方面是自由基扩散效应^[28],此问题的争议在于在低转化率时,终止速率常数是否是扩散控制。Boots^[26,28]后又建立了一个考虑大分子链扩散效应的数学模型,但模型系统中只有一个自由基,且其终止是由于自由基“Trapped”在网络中。

上述模型仿真一般在 2-D 或 3-D 晶格上进行,晶格每一点代表着一个单体分子,意即包括此分子上的所有官能团,单体或聚合物没有流动性或结构改变之间的耦合,只有单体/溶剂分子间简单的交换。由于上述限制,仿真结果对单体结构的改变不敏感,即无论单烯或双烯结果是一致的。由此可见,由于每个单体单元只能占据一个晶格节点,所以也不能仿真聚合物链段扩散,但上述仿真

奠定了发展基础

因此 Chiu 和 Lee^[29]建立的模型中,在 2-D 晶格上考虑了单体的多点占据形式、单体和聚合物的质心扩散及聚合物链段扩散

参考文献:

- [1] Flory P J, Principles of Polymer Chemistry; NY and London, Cornell University Press, 1953
- [2] 罗英武. 自由基交联聚合模型及其应用. 杭州: 浙江大学, 1995.
- [3] Stockmayer W H. J Chem Phys, 1943, 11: 45.
- [4] Macosko C W, Miller D R. Macromolecules, 1976, 9: 199
- [5] Gordon M. Proc Roy Soc, 1962, A268: 240
- [6] Mikes A G, Takoudis C G, Peppas N A. Macromolecules, 1986, 19: 2174.
- [7] Galina H, Szustalewicz A. Macromolecules, 1989, 22: 3124.
- [8] Tobita H, Hamielec A E. Macromolecules, 1989, 22: 3093.
- [9] Tobita H, Hamielec A E. Macromolecules, 1990, 23: 3833.
- [10] Tobita H, Hamielec A E. Polymer Reaction Engineering, Springer, Berlin, 1989, 43.
- [11] Oguz O. Polymer, 1994, 35(4): 796.
- [12] Zhu S, Hamielec A E. Macromolecules, 1992, 25: 5457.
- [13] Stauffer D, Comiglio A, Adam M. Adv Polym Sci, 1982, 44: 103.
- [14] Landin D T, Macosko C W. ACS Symp Ser, 1984, 33: 243.
- [15] Dusek K. Cross-linked Polymers, Chemistry, Properties, and Applications, ACS, 193rd Meeting, Polymeric Materials Science and Engineering, April 5- 10, 1987, 2.
- [16] Durand D, Bruneau C M. Polymer, 1983, 24: 587.
- [17] Doston N A, Diekmann T, Macosko C W, Tirrell M. Macromolecules, 1992, 25: 4490.
- [18] Mikes J, Dusek K. Macromolecules, 1982, 15: 93.
- [19] Doston N A. Macromolecules, 1992, 25: 308.
- [20] Scranton A B, Peppas N A. J Polym Sci, Part A, 1990, 28: 39.
- [21] Scranton A B, Klier J, Peppas N A. Macromolecules, 1991, 24: 1411.
- [22] Cardenas J N, O'Driscoll K F. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1976, 14: 883.
- [23] Eichinger B E, Leung Y K. J Chem Phys, 1984, 80: 3877.
- [24] Manneville P. De Seze. Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena. Berlin, Springer&, 1981, 116.
- [25] Hermann H J, Landau D P. Phys Rev Lett, 1984, 49: 412.
- [26] Boots H, Pandey R B. Polym Bull, 1984, 11: 415.
- [27] Mita I, Horie K. J Macromol Sci Rev, Vacuumol Chem Phys, 1987, C27: 91.
- [28] Boots H, Doston N A. Polym Commun, 1988, 29: 346.
- [29] Chiu Y Y, Lee L J. J Polym Sci, Part A, 1995, 33: 269.

Progress of Theories of Free Radical Crosslinking Copolymerization

HU ANG Qi-shan, WENG Zhi-xue, HU ANG Zhi-ming, PAN Zu-ren

(Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract Based on mathematics methods used by theories, this paper introduce the progress on the theory of free radical crosslinking copolymerization and evaluate these theories, which include statistical theories, kinetics theory and computer simulation.

Key words Free radical copolymerization; Crosslink; Sol/gel weight fraction