6 Yan Yushan, Davis M E, Gavalas G R. Preparation of zeolite ZSM_5 membranes by in_situ crystallization on porous α_Al_2O_3. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 1 652
7 Vroon Z A E P, Keizer K, Gilde M J, et al. Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membrane. J Membr Sci, 1996, 113: 293
8 Bakker W J W, Kapteijn F, Poppe J, et al. Permeation characteristics of a metal_supported silicalite zeolite membrane. J Membr Sci, 1996, 117: 57
9 Shah D B, Chokchal_acha S, Hayhurst D T. Measurements of transport rates of C_4 hydrocarbons across a single Silicalite membrane. J Chem Soc, Faraday Trans, 1993, 89(16): 3 161

(1997-08-05 收稿, 1997-11-25 收修改稿)

非理想活性聚合反应动力学的一般模型
—— ㈤双活性物种体系的非稳态处理

颜德岳 董 海 王国明 周志平
(上海交通大学应用化学系, 上海 200240)

摘要 用非稳态动力学方法处理了两种典型的双活性物种聚合反应体系, 即具有离子对和自由离子或紧离子对和松离子对的活性聚合反应体系. 给出了数均聚合度、重均聚合度和多分散指数的表达式. 理论计算的结果表明: 当两种活性物种的相互交换反应速率比链增长反应速率相对较大时, 由稳态法和非稳态法得到的多分散指数基本一致, 但当活性物种之间的交换反应速率较小时, 稳态法就会产生较大的误差, 此时只有非稳态法是有效的. 另外, 聚合物的分子量分布随着 k_p 与 k'_p 数值的相互接近以及 M_0/I_0 的增大而变窄.

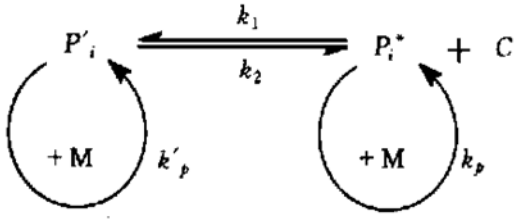
关键词 双活性物种 自由离子 活性聚合 非稳态动力学

当苯乙烯在四氢呋喃溶剂中进行阴离子型聚合反应时, 表观链增长反应速率随着活性中心浓度的增加而下降[1]. 这是由于在该聚合反应体系中存在两种不同的活性物种, 即自由离子和离子对, 后者的链增长反应速率小于前者[1]. 然而, 在阳离子型活性聚合反应中, 自由离子和离子对的链增长反应速率相差不大[2]. 在前文[1)]中, 作者已对双活性物种体系的聚合反应动力学进行了稳态研究. 稳态假定简化了处理过程, 但也会引入一定的误差. 对于活性自由基聚合反应, 颜德岳等人[3]已建立了非稳态理论, 并把这种理论方法推广到休眠物种和活性物种之间具有各种不同平衡的非理想活性聚合反应体系[4]. 在本文中, 我们对两种典型的双活性物种聚合反应体系, 即具有离子对和自由离子或紧离子对和松离子对的活性聚合反应体系, 作非稳态动力学处理, 并讨论稳态法的适用范围.

1 具有离子对和自由离子的活性聚合反应

让 P'_i, P_i^* 和 C 分别代表离子对、自由离子和反离子, 以及它们的浓度, 并假定链引发反应瞬时完成, 以及链增长反应速率与聚合物链长无关, 则双活性物种聚合反应体系的反应机理如下:

1) 颜德岳. 非理想活性聚合反应动力学的一般模型 —— ㈣ 双活性物种体系的稳态理论. 高分子材料科学与工程(待发表)



1

适合反应式 **1** 的动力学微分方程组为

$$\frac{dP_1^*}{dt} = -k_pMP_1^* + k_1P'_1 - k_2CP_1^*, \tag{1}$$

$$\frac{dP_i^*}{dt} = k_pM(P_{i-1}^* - P_i^*) + k_1P'_i - k_2CP_i^*, \quad (i \geqslant 2) \tag{2}$$

$$\frac{dP'_1}{dt} = -k'_pMP'_1 - k_1P'_1 + k_2CP_1^*, \tag{3}$$

$$\frac{dP'_i}{dt} = k'_pM(P'_{i-1} - P'_i) - k_1P'_i + k_2CP_i^*, \quad (i \geqslant 2) \tag{4}$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_pM\sum_{i=1}^{\infty}P_i^* - k'_pM\sum_{i=1}^{\infty}P'_i, \tag{5}$$

公式(1)~(5)的初始条件为

$$P_i^*|_{t=0} = I_0\delta_{i,1}, \quad P'_i|_{t=0} = 0,$$
$$M|_{t=0} = M_0, \quad C|_{t=0} = C_0 + I_0,$$

这里 I_0, M_0 和 C_0+I_0 分别是引发剂、单体和反离子的初始浓度, 而 C_0 则表示外加反离子的浓度, $\delta_{i,1}$是 Konecker 符号. 在稳态理论中, 我们假定在两种不同的活性物种之间存在着动态平衡, 而在非稳态过程中, 这种平衡尚未达到, 因此两者的初始条件是不同的.

两种活性物种的统计矩数分别定义为

$$\mu'_n = \sum_i i^nP'_i, \tag{6}$$

$$\mu^* = \sum_i i^nP_i^*. \tag{7}$$

聚合产物的统计矩数则为

$$\mu_n = \mu'_n + \mu_n^*. \tag{8}$$

这里 $n=0, 1, 2$. 按照物料守恒条件, 我们有

$$\mu_0 = I_0 \text{ 和 } C = C_0 + \mu_0^*, \tag{9}$$

从方程(1)和(2)可得

$$\frac{d\mu_0^*}{dt} = k_1(I_0 - \mu_0^*) - k_2(C_0 + \mu_0^*)\mu_0^*, \tag{10}$$

由方程(10)进一步得到

$$\mu_0^* = \frac{\theta\phi(1 - e^{-\tau})}{\phi - \theta e^{-\tau}}, \tag{11}$$

式中

$$\tau = k_2(\theta - \phi)t, \tag{12}$$

$$\theta = -\frac{1}{2}\{\sqrt{(K + C_0)^2 + 4KI_0} + (K + C_0)\}, \tag{13}$$

$$\phi = \frac{1}{2}\{\sqrt{(K + C_0)^2 + 4KI_0} - (K + C_0)\} \tag{14}$$

和

$$K = \frac{k_1}{k_2}, \tag{15}$$

这里 τ 为折合时间. 在一般的聚合反应体系中无外加反离子. 此时 C_0 为零. 后面的数值计算皆在这种条件下进行. 公式(5)结合公式(11)导出下式:

$$M(\tau) = M_0 e^{-a\tau}\left|\frac{\phi - \theta}{\phi - \theta e^{-\tau}}\right|^{(k_p - k'_p)/k_2}, \tag{16}$$

这里

$$a = \frac{k'_p I_0 + (k_p - k'_p)\theta}{k_2(\theta - \phi)}.$$

因此单体转化率为

$$X = 1 - e^{-a\tau}\left|\frac{\phi - \theta}{\phi - \theta e^{-\tau}}\right|^{(k_p - k'_p)/k_2}. \tag{17}$$

聚合物的一级矩数可表达如下:

$$\mu_1 = I_0 + M_0 - M = I_0 + M_0\left|1 - e^{-a\tau}\left|\frac{\phi - \theta}{\phi - \theta e^{-\tau}}\right|^{(k_p - k'_p)/k_2}\right|, \tag{18}$$

从式(1)和(2)我们得到

$$\frac{d\mu_1^*}{dt} + [k_1 + k_2(C_0 + \mu_0^*)]\mu_1^* = k_1(I_0 + M_0) + (k_p\mu_0^* - k_1)M, \tag{19}$$

由此可得

$$\mu_1^* = \frac{e^{-b\tau}}{\phi - \theta e^{-\tau}}\int_0^\tau \frac{\phi - \theta e^{-y}}{k_t(\theta - \phi)} e^{by} g(y)\,dy, \tag{20}$$

这里

$$g(y) = k_1(I_0 + M_0) + [k_p\mu_0^*(y) - k_1]M(y) \tag{21}$$

和

$$b = \frac{k_1 + k_2(C_0 + \theta)}{k_2(\theta - \phi)}. \tag{22}$$

另一方面, 从式(3)和(4)我们又有

$$\frac{d\mu_1}{dt} + [k_1 + k_2(C_0 + \mu_0^*)]\mu_1 = k_2(I_0 + M_0)(C_0 + \mu_0^*) + [k'_p(I_0 - \mu_0^*) - k_2(C_0 + \mu_0^*)]M, \tag{23}$$

由上式可知:

$$\mu'_1 = \frac{e^{-b\tau}}{\phi - \theta e^{-\tau}}\left|I_0 + \int_0^\tau \frac{\phi - \theta e^{-y}}{k_t(\theta - \phi)} e^{by} g'(y)\,dy\right|, \tag{24}$$

这里

$$g'(y) = k_2(I_0 + M_0)[C_0 + \mu_0^*(y)] + \{k'_p[(I_0 - \mu_0^*(y)] - k_2[C_0 + \mu_0^*(y)]\}M(y). \tag{25}$$

从公式(1)~(4)可导出下式:

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_p M(\mu_0^* + 2\mu_1^*) + k'_p M(\mu'_0 + 2\mu'_1), \tag{26}$$

因此

$$\mu_2 = \mu_1 + \frac{2k_p}{k_2(\theta - \phi)}\int_0^\tau M(y)\,\mu_1^*(y)\,dy + \frac{2k'_p}{k_2(\theta - \phi)}\int_0^\tau M(y)\,\mu'_1(y)\,dy. \tag{27}$$

数均和重均聚合度以及多分散指数的表达式分别如下:

$$\overline{P}_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} = 1 + \frac{M_0}{I_0}\left|1 - e^{-a\tau}\right|\frac{\phi - \theta}{\phi - \theta e^{-\tau}}\left|^{(k_p - k'_p)/k_2}\right|, \tag{28}$$

$$\overline{P}_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} = 1 + \frac{2k_p}{k_2(\theta - \phi)\,\mu_1}\int_0^\tau M(y)\,\mu_1^*(y)\,dy + \frac{2k'_p}{k_2(\theta - \phi)\,\mu_1}\int_0^\tau M(y)\,\mu'_1(y)\,dy \tag{29}$$

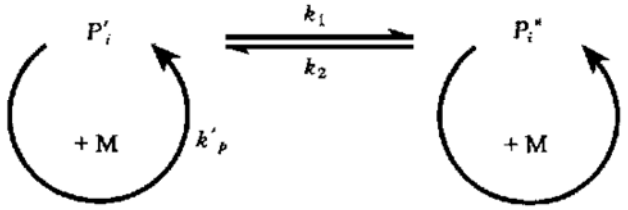
和

$$D = \overline{P}_w / \overline{P}_n. \tag{30}$$

在本工作第 3 报[1)]业已指出, 对于具有双活性物种的聚合反应体系, 残余引发剂浓度对分子量分布的影响, 在单体转化率不太低时可以忽略, 故此地不予考虑.

2 具有紧对和松对的活性聚合反应

在另一种活性聚合反应中, 活性物种是紧离子对和松离子对. 令 P'_i 和 P_i^* 分别代表两种不同的活性 i 聚体, 则反应机理可表示为



2

各种分子参数的推导过程与前面类似, 但结果不能用统一公式表达, 故下面仅将推导结果列出:

$$\mu_0^* = \frac{k_1 I_0}{k_1 + k_2} - \frac{k_1 I_0}{k_1 + k_2} e^{-\tau}, \tag{31}$$

这里

$$\tau = (k_1 + k_2)\,t.$$

单体转化率为

$$X = 1 - \exp\left|-\frac{(k_p k_1 + k'_p k_2) I_0}{(k_1 + k_2)^2}\tau + \frac{(k_p - k'_p) k_1 I_0}{(k_1 + k_2)^2}(1 - e^{-\tau})\right|, \tag{32}$$

聚合产物的各级统计矩数为

$$\mu_0 = (\mu_0^* + \mu'_0) = I_0, \tag{33}$$

1) 见 943 页脚注

$$\mu_1 = I_0 + M_0\left|1 - \exp\left|-\frac{(k_pk_1 + k'_pk_2)I_0}{(k_1 + k_2)^2}\tau + \frac{(k_p - k'_p)k_1I_0}{(k_1 + k_2)^2}(1 - e^{-\tau})\right|\right| \tag{34}$$

和

$$\mu_2 = \mu_1 + \frac{2k_p}{k_1 + k_2}\int_0^\tau M(y)\,\mu_1^*(y)\,dy + \frac{2k'_p}{k_1 + k_2}\int_0^\tau M(y)\,\mu'_1(y)\,dy, \tag{35}$$

这里

$$\mu_1^* = e^{-\tau}\int_0^\tau \frac{q(y)}{k_1 + k_2}e^y\,dy,$$

$$q(y) = k_1(I_0 + M_0) + [k_p\mu_0^*(y) - k_1]M(y),$$

$$\mu'_1 = e^{-\tau}\left|I_0 + \int_0^\tau \frac{q'(y)}{k_1 + k_2}e^y\,dy\right|,$$

$$q'(y) = k_2(I_0 + M_0) + [k'_p\mu'_0(y) - k_2]M(y).$$

将式(33)~(35)代入数均、重均聚合度及多分散指数的定义, 可得 $\overline{P}_n$, $\overline{P}_w$ 和 D 的表达式.

3 计算结果与讨论

作为一个典型的例子, 我们对具有离子对和自由离子的活性聚合反应体系作了数值计算. 图 1 表明, 当两种活性物种的相互交换速率比链增长反应速率相对较大的时候, 两种活性物种的浓度很快就达到动态平衡(见图 1 中曲线 1), 但当活性物种之间的相互交换速率变小, 则 P^* 和 P' 不易达到平衡的数值(见曲线 2, 这里 $P^* = \mu_0^*$, $P' = \mu'_0$, α 为稳态条件成立时自由离子在活性物种中所占的数量分数, 见本工作第 3 报[1]). 图 2 表示: 如果活性物种相互交换的反应速率比链增长反应速率相对较小, 则由稳态法和非稳态法计算得到的理论结果相差较大, 非稳态法给出的多分散指数较稳态法得到的为小. 图 3 说明: 在活性物种之间的相互交换速率较大的条件下, 用稳态法和非稳态法计算得到的多分散指数只在单体转化率甚低时才有

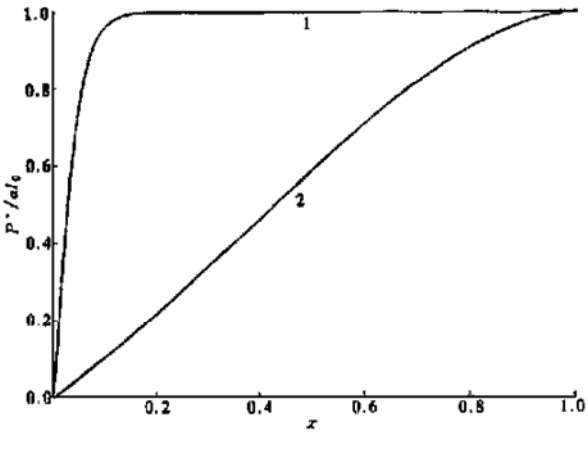


图 1 活性物种(自由离子)的浓度随单体转化率的变化
$I_0 = 10^{-2}$ mol/L, $M_0 = 1.0$ mol/L, $C_0 = 0$, $k_p = 10^5$, $k'_p = 10^4$; 1 为 $k_1 = 20\ s^{-1}$, $k_2 = 2\times10^7$; 2 为 $k_1 = 1s^{-1}$, $k_2 = 10^6$. k_2, k_p 单位为: $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$

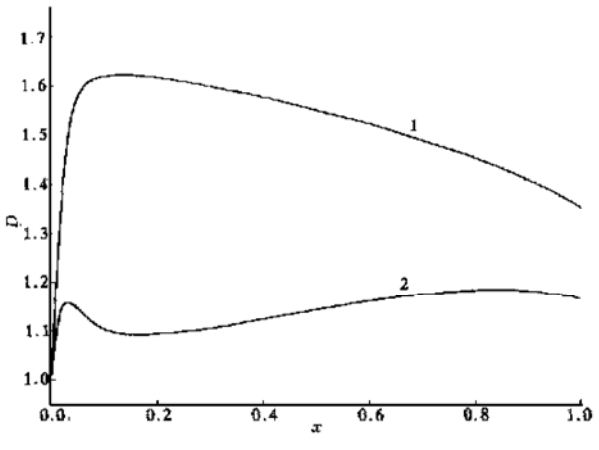


图 2 多分散指数随单体转化率的变化
反应条件与图 1 中曲线 2 雷同; 1 为稳态, 2 为非稳态

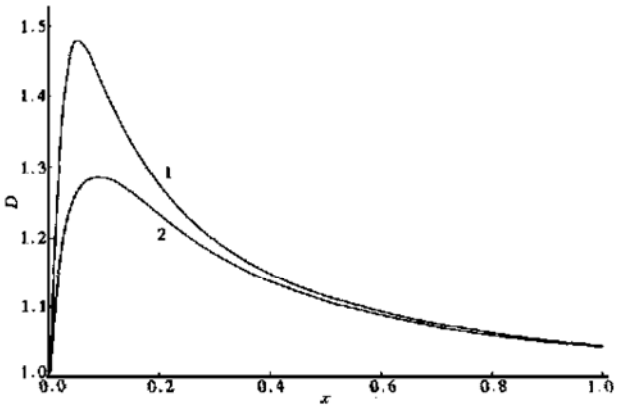


图 3 多分散指数随单体转化率的变化
反应条件与图 1 中曲线 1 雷同; 1 为稳态, 2 为非稳态

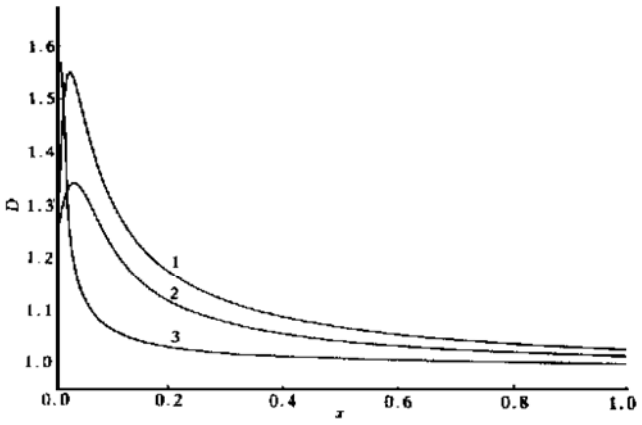


图 4 单体与引发剂的初始浓度比(M_0/I_0)对多分散指数的影响
M_0= 1.0 mol/L, C_0= 0, K_1= 10^3 s^{-1}, k_2= 10^9 $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, k_p= 10^5 $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, k'_p= 10^2 $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$; 1 为 I_0= 2×10^{-2} mol/L, 2 为 I_0= 10^{-2} mol/L, 3 为 I_0= 10^{-3} mol/L

差别, 随着单体转化率的增大, 这种差别就逐渐消失. 单体与引发剂的初始浓度比对聚合物的分子量分布也有影响(见图 4). M_0/I_0 愈大, 聚合物的多分散指数愈小. 从图 5 可以看出: 当两种活性物种的链增长反应速率愈接近时, 聚合物分子量分布亦愈窄. 从上面的讨论中, 我们可以得到下述结论: 当活性物种之间的相互交换速率比链增长反应速率相对较大时, 稳态假定是一种良好的近似, 而不会引入太大的误差, 但当活性物种的交换速率比链增长反应速率相对较小时, 则必须用非稳态法进行理论计算才能得到正确的结果.

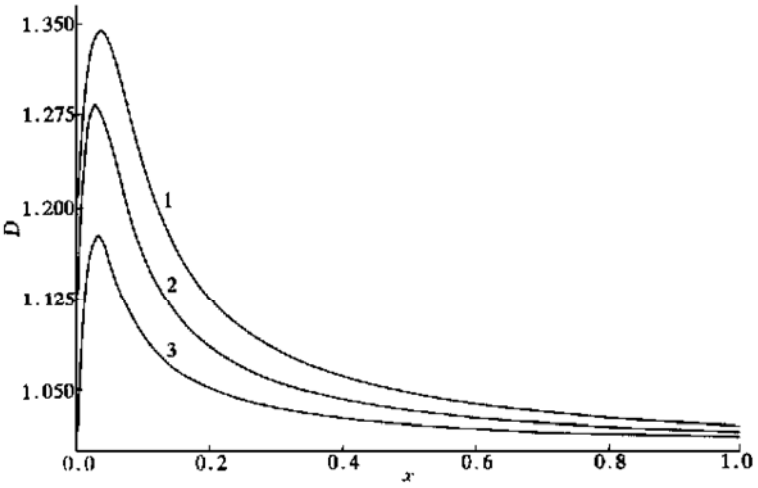


图 5 链增长反应速率对多分散指数的影响
I_0= 10^{-2} mol/L, M_0= 1.0 mol/L, C_0= 0, k_1= 10^2 s^{-1}, k_2= 10^9 $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, k_p= 10^5 $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$; 1 为 k'_p= 10 $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, 2 为 k'_p= 10^3 $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, 3 为 k'_p= 10^4 $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 29474163)资助项目.

参 考 文 献

1 M•ller A H E. Carbanionic polymerization: kinetics and thermodynamics. In: Allen G, Bevington J C, eds. Comprehensive Polymer Science, Oxford: Pergamon Press, 1988. Vol 3, 387
2 Matyjaszewski K, Sigwalt P. Unified approch to living and non_living cationic polymerization of alkenes. Polym Int, 1994, 35: 1
3 Yan D, Jiang H, Fan X. Kinetic model of living radial polymerization. Macromol Theory & Simul, 1996, 5: 333
4 颜德岳, 董 海. 非理想活性聚合反应动力学的一般模型——㈣ 非稳态理论. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(3): 1

(1997-07-02 收稿, 1997-11-19 收修改稿)