中国科学 (B 辑)
第 28 卷 第 3 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1998 年 6 月

自由基接枝共聚的动力学模拟与分析

常 棉 李培元 杨丽萍
(大连轻工业学院,大连 116001)

摘要 考察了典型的接枝共聚过程,首先由变量相关函数的内涵规律出发,在 Euclid 空间内拟 Tchebycheff 意义下的曲线模型,对共聚过程中的均聚部分作最佳逼近,由此可得到接枝单体浓度的变化规律. 其方法是以数据的回归模拟处理,而得到单体变化最切实的描绘. 在此基础上,处理了接枝引发过程. 继而在 n 维线性空间对链增长引为向量分析,利用 Laplace 变换进行递推处理,推出包括链转移的接枝链增长的动态过程表达式,由此可获得一系列接枝动力学的微观信息.

关键词 接枝共聚 动力学 自由基

对于某些复杂的化学反应,尤其是机理尚未确知的聚合反应,采用常规动力学方法来确定某些动力学参数是困难的,甚至是不可能的. 我们用化学动力学的回归模拟方法来解决这一问题收到了较好的效果[1].

在自由基接枝共聚过程中,生成接枝共聚物的同时,常伴随着一些副反应,有大量均聚物生成. 由于均聚过程很复杂,难以确定其机理,无法采用常规的动力学方法研究自由基的接枝共聚过程.

我们实验发现,自由基均聚反应的动力学曲线呈"S"形,以数值逼近理论拟合这一过程[2],求出均聚过程单体浓度的变化表达式,当然亦就知道了接枝聚合单体浓度的变化规律. 在此基础上,通过 Laplace 变换解出接枝一聚体的浓度变化表达式,再递推到 n 聚体,解出包括链转移作用在内的 n 聚体浓度直接与时间关系的动态表达式,描绘出接枝的微观过程.

1 均聚过程回归模拟

由自由基均聚动力学曲线分析,拟出 Tchebycheff 意义下模型 $y=1/(a+b\ \mathrm{e}^{-\theta t})$(其为一离散数函数,可用生成函数展开),代替 Bernstein 多项式[3],逼近 S 过程,在 n 维 Euclid 空间内使离散点拟合达最佳逼近[4].

令 $X=\mathrm{e}^{-\theta t}$,则

$$\begin{bmatrix} |t_1| & & & \\ & |t_2| & & \\ & & \ddots & \\ & & & |t_n| \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \vdots \\ \theta_n \end{bmatrix} = (-1) \begin{bmatrix} \ln|X_1| \\ \ln|X_2| \\ \vdots \\ \ln|X_n| \end{bmatrix}. \tag{1}$$

1997-05-22 收稿,1997-11-04 收修改稿

令 $Y=1/y$,则

$$Y = a + bX,\ 0 = Y - a - bX.$$

定义 $\boldsymbol{X}$, $\boldsymbol{Y}$, $\boldsymbol{E}$ 分别为:

$$\boldsymbol{X} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix},\quad \boldsymbol{Y} = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix},\quad \boldsymbol{E} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix},$$

选参量 a, b 和 θ 使向量 $\boldsymbol{\delta} = \boldsymbol{Y} - a\boldsymbol{E} - b\boldsymbol{X}$ 的模 $|\boldsymbol{\delta}| = \min$. 令 $F = |\boldsymbol{\delta}|^2$,则

$$\boldsymbol{F} = (\boldsymbol{Y} - a\boldsymbol{E} - b\boldsymbol{X})^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{Y} - a\boldsymbol{E} - b\boldsymbol{X}),$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial F(a,b,\theta)}{\partial a} = 0, \\ \dfrac{\partial F(a,b,\theta)}{\partial b} = 0. \end{cases}$$

解离散点的联立方程,则

$$a = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} Y_i - \frac{b}{N}\sum_{i=1}^{N} X_i = \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} Y_i - b\sum_{i=1}^{N} X_i\right), \tag{2}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i Y_i - \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} X_i\right)\left(\sum_{i=1}^{N} Y_i\right)}{\sum_{i=1}^{N} X_i^2 - \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} X_i\right)^2}, \tag{3}$$

$t \to +\infty$ 时, $e^{-\theta t} \to 0$, 可定义参变量 a 为:

$$a = \frac{k^*}{Y_f + Y_{f-1} + \cdots + Y_{f-k^*+1}} = \frac{k^*}{\sum_{k=1}^{k^*} Y_{f-k+1}}$$

(f 为末点序列数,取 $k^* = 3 \sim 5$ 可满足精确度[2]).

$$\left.\begin{aligned} \theta_{t_i} &= \ln\frac{by_i}{1-ay_i} \\ \theta_{t_{i+1}} &= \ln\frac{by_{i+1}}{1-ay_{i+1}} \end{aligned}\right\},\quad \theta_i = \frac{1}{t_{i+1}-t_i}\ln\frac{y_{i+1}(1-ay_i)}{y_i(1-ay_{i+1})},$$

$$\theta_i = \frac{1}{t_{i+1}-t_i}\ln\frac{Y_i - \dfrac{k^*}{\sum_{k=1}^{k^*} Y_{f-k+1}}}{Y_{i+1} - \dfrac{k^*}{\sum_{k=1}^{k^*} Y_{f-k+1}}},$$

可求出参变量 θ 为:

$$\theta = \frac{1}{f-1}\sum_{i=1}^{f-1}\frac{1}{t_{i+1}-t_i}\ln\frac{Y_i - \dfrac{k^*}{\sum_{k=1}^{k^*} Y_{f-k+1}}}{Y_{i+1} - \dfrac{k^*}{\sum_{k=1}^{k^*} Y_{f-k+1}}}. \tag{4}$$

这里均聚转化率 $D=1/Y=y$，$X=\mathrm{e}^{-\theta t}$为反应时间 t 的函数，将 a，b 和 θ 的数值代入模型，则 $D=1/(a+b\ \mathrm{e}^{-\theta t})$．按如下所示，用接枝单体 B 对骨架聚合物 A 进行接枝共聚．

…A A A A A A A A A …
　　B　　　B
　　B　　　B
　　B
　　B
　　B

均聚单体浓度 $B_\mathrm{h}=B_{\mathrm{h}0}(1\text{-}D)$，均聚单体初始浓度 $B_{\mathrm{h}0}$可由分离出的均聚物重量求得．则接枝共聚单体浓度 $B=B_0-B_\mathrm{h}$，B_0 为总单体初始浓度．即

$$B = B_0 - B_{\mathrm{h}0}\frac{a-1+b\mathrm{e}^{-\theta t}}{a+b\mathrm{e}^{-\theta t}}. \tag{5}$$

2　链增长的向量分析

在 n 维线性空间内定义向量：

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{e}_0 + (B_1^*\boldsymbol{e}_{11} + B_2^*\boldsymbol{e}_{12} + \cdots + B_n^*\boldsymbol{e}_{1n}) + (B_1'\boldsymbol{e}_{21} + B_2'\boldsymbol{e}_{22} + \cdots + B_n'\boldsymbol{e}_{2n}), \tag{6}$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{B}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}B_1^*}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_{11} + \frac{\mathrm{d}B_2^*}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_{12} + \cdots + \frac{\mathrm{d}B_n^*}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_{1n}\right) + \left(\frac{\mathrm{d}B_1'}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_{21} + \frac{\mathrm{d}B_2'}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_{22} + \cdots + \frac{\mathrm{d}B_n'}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_{2n}\right), \tag{7}$$

则接枝动力学向量方程为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{B}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B},\quad \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{p}B\boldsymbol{A},$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\mathrm{d}t} =$$

$$\left[\begin{array}{ccccccc}
k_\mathrm{i}BF + k_\mathrm{t}B(F_0-F) & -(k_\mathrm{p}+k_\mathrm{t})B & & & & & \\
k_\mathrm{p}B & -(k_\mathrm{p}+k_\mathrm{t})B & & & & & \\
 & k_\mathrm{p}B & -(k_\mathrm{p}+k_\mathrm{t})B & & & & \\
 & & \cdots & \cdots & & & \\
 & & & k_\mathrm{p}B & -(k_\mathrm{p}+k_\mathrm{t})B & & \\
\hdashline
k_\mathrm{t}B & & & & & & \\
 & k_\mathrm{t}B & & & & & \\
 & & k_\mathrm{t}B & & & & \\
 & & & \cdots & & & \\
 & & & & & & k_\mathrm{t}B
\end{array}\right], \tag{8}$$

其中 B_n^*, B_n' 分别为支链 n 聚体的活性和死链的浓度，k_i，k_p, k_t 分别为引发，增长，转移的速度常数. 令 $\frac{k_i}{k_p}=u, \frac{k_t}{k_p}=v$，则

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{B}}{\mathrm{d}t}=\begin{bmatrix}1 & -(1+v) & & & & & \\ & 1 & -(1+v) & & & & \\ & & 1 & -(1+v) & & & \\ & & & \ddots & \ddots & & \\ & & & & 1 & -(1+v) & \\ \hline v & & & & & & \\ & v & & & & & \\ & & v & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & & v & \end{bmatrix}\begin{bmatrix}vF_0+(u-v)F \\ B_1^* \\ B_2^* \\ \vdots \\ B_n^* \\ B_1' \\ B_2' \\ \vdots \\ B_n'\end{bmatrix}, \quad (9)$$

其中 F 为主链上引发活点的浓度. 令

$$\mathrm{d}s=k_p B\mathrm{d}t=k_p\left(B_0-B_{h0}\frac{a-1+b\mathrm{e}^{-\theta t}}{a+b\mathrm{e}^{-\theta t}}\right)\mathrm{d}t,$$

初值条件

$$F|_{s=0}=F_0,\ B|_{t=0}=B_0,\ B_n^*|_{t=0}=0,$$

则

$$\mathrm{d}F=-k_i FB\mathrm{d}t=-\frac{k_i}{k_p}k_p FB\mathrm{d}t=-uF\mathrm{d}s,$$

$$\int_{F_0}^{F}\mathrm{d}F/F=-\int_0^s u\mathrm{d}s,\ \ln F|_{F_0}^{F}=-us|_0^s,\ F=F_0\mathrm{e}^{-us}.$$

由向量 $\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{B}}{\mathrm{d}t}$ 可知，

$$\frac{\mathrm{d}B_1^*}{\mathrm{d}t}=vF_0+(u-v)F-(1+v)B_1^*=vF_0+(u-v)F_0\mathrm{e}^{-us}-(1+v)B_1^*. \quad (10)$$

进行 Laplace 变换：

$$L\left(\frac{\mathrm{d}B_1^*}{\mathrm{d}t}\right)=\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}B_1^*}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{-pt}\mathrm{d}t=$$

$$\int_0^\infty(vF_0+(u-v)F_0\mathrm{e}^{-us})\mathrm{e}^{-pt}\mathrm{d}t-\int_0^\infty(1+v)B_1^*\mathrm{e}^{-pt}\mathrm{d}t=$$

$$(vF_0+(u-v)F_0\mathrm{e}^{-us})\frac{1}{p}-(1+v)L(B_1^*). \quad (11)$$

由 Laplace 微分性质，

$$L\left(\frac{\mathrm{d}B_1^*}{\mathrm{d}t}\right)=pL(B_1^*)-B_1^*(0)=pL(B_1^*).$$

联立以上两式，推出

$$L(B_1^*)=\frac{vF_0+(u-v)F_0\mathrm{e}^{-us}}{p(p+1+v)}. \quad (12)$$

由留数定理，

$$B_1^* = L^{-1}\{L(B_1^*)\} = \operatorname*{Res}_{p=0}\{e^{pt}L(B_1^*)\} + \operatorname*{Res}_{p=-(1+v)}\{e^{pt}L(B_1^*)\} =$$

$$\lim_{p\to 0} e^{pt}\frac{vF_0 + (u-v)F_0e^{-us}}{p+1+v} + \lim_{p\to -(1+v)} e^{pt}\frac{vF_0 + (u-v)F_0e^{-us}}{p} =$$

$$\frac{vF_0 + (u-v)F_0e^{-us}}{1+v} + e^{-(1+v)t}\frac{vF_0 + (u-v)F_0e^{-us}}{-(1+v)} =$$

$$\frac{F_0}{1+v}(v + (u-v)e^{-us})\,(1 - e^{-(1+v)t}). \tag{13}$$

同样也可推出：

$$L\left(\frac{dB_2^*}{dt}\right) = \int_0^\infty \frac{dB_2^*}{dt}e^{-pt}dt = \int_0^\infty [B_1^* - (1+v)B_2^*]e^{-pt}dt =$$

$$\int_0^\infty B_1^* e^{-pt}dt - (1+v)\int_0^\infty B_2^* e^{-pt}dt = L(B_1^*) - (1+v)L(B_2^*),$$

$$L\left(\frac{dB_2^*}{dt}\right) = pL(B_2^*) - B_2^*(0) = pL(B_2^*),$$

$$pL(B_2^*) = L(B_1^*) - (1+v)L(B_2^*),$$

$$(p+1+v)L(B_2^*) = L(B_1^*). \tag{14}$$

同理

$$L\left(\frac{dB_n^*}{dt}\right) = \int_0^\infty \frac{dB_n^*}{dt}e^{-pt}dt = \int_0^\infty (B_{n-1}^* - (1+v)B_n^*)e^{-pt}dt =$$

$$L(B_{n-1}^*) - (1+v)L(B_n^*),$$

$$L\left(\frac{dB_n^*}{dt}\right) = pL(B_n^*) - B_n^*(0) = pL(B_n^*),$$

$$pL(B_n^*) = L(B_{n-1}^*) - (1+v)L(B_n^*),$$

$$(p+1+v)L(B_n^*) = L(B_{n-1}^*). \tag{15}$$

则有如下关系：

$$L(B_n^*) = \frac{L(B_1^*)}{(p+1+v)^{n-1}}, \tag{16}$$

代入 $L(B_1^*)$，则

$$L(B_n^*) = \frac{vF_0 + (u-v)F_0e^{-us}}{p(p+1+v)^n}. \tag{17}$$

$$B_n^* = L^{-1}\{L(B_n^*)\} = \operatorname*{Res}_{p=0}\{e^{pt}L(B_n^*)\} + \operatorname*{Res}_{p=-(1+v)}\{e^{pt}L(B_n^*)\} =$$

$$\lim_{p\to 0}\frac{vF_0 + (u-v)F_0e^{-us}}{(p+1+v)^n}e^{pt} +$$

$$\frac{1}{(n-1)!}\lim_{p\to -(1+v)}\frac{d^{n-1}}{dp^{n-1}}\left(e^{pt}\frac{vF_0 + (u-v)F_0e^{-us}}{p}\right).$$

由 Leibniz'公式，

$$\frac{\mathrm{d}^{n-1}}{\mathrm{d}p^{n-1}}\left(\frac{\mathrm{e}^{pt}}{p}\right)=\sum_{i=0}^{n-1}\frac{(n-1)!(-1)^i t^{n-1-i}\mathrm{e}^{pt}}{(n-1-i)!\,p^{i+1}},$$

则

$$B_n^*=\frac{vF_0+(u-v)F_0\mathrm{e}^{-us}}{(1+v)^n}+\frac{vF_0+(u-v)F_0\mathrm{e}^{-us}}{(n-1)!}\sum_{i=0}^{n-1}\frac{(n-1)!(-1)^i t^{n-1-i}\mathrm{e}^{-(1+v)t}}{(n-1-i)![-(1+v)]^{i+1}}=$$

$$F_0[v+(u-v)\mathrm{e}^{-us}]\left((1+v)^{-n}-\mathrm{e}^{-(1+v)t}\sum_{i=0}^{n-1}\frac{(n-1)!\,t^{n-1-i}}{(n-1-i)!(1+v)^{i+1}}\right). \tag{18}$$

由初值条件 $S|_{t=0}=0$,

$$S=\int_0^t k_\mathrm{p}\left(B_0-B_{h0}\frac{a-1+b\mathrm{e}^{-\theta t}}{a+b\mathrm{e}^{-\theta t}}\right)\mathrm{d}t=k_\mathrm{p}\left(B_0-B_{\mathrm{h}0}+\frac{B_{\mathrm{h}0}}{a}\right)t+$$

$$\frac{k_\mathrm{p}B_{h0}}{a\theta}\ln(a+b\mathrm{e}^{-\theta t})-\frac{k_\mathrm{p}B_{\mathrm{h}0}}{a\theta}\ln(a+b). \tag{19}$$

将 S 代入 B_n^* 中,便可得到 $B_n^*\sim t$ 的直接关系式. 同理,不难推出 $B_n'\sim t$ 的直接关系式.

3 讨论

(1) 由函数构造论,B_n^*, B_n' 的表达式可按 Bernstein 多项式进一步化简[3].

(2) 由 B_n^*, B_n'的表达式,可计算出活性和死聚体的平均聚合度.

(3) 几种特殊情况,如瞬间引发:$a\neq 0$, $b=0$; $a=b$; $a\neq 1$, $b=1$; $b=\infty$等,都可另行简化重解.

(4) 亦可用图论处理链增长过程[5,6]. 这也就是图论扩展意义的所在.

参 考 文 献

1 常 棉. 酶催化反应动力学回归模拟——Hill 别构酶促方程改进. 科学通报,1984, 29(2): 128

2 常 棉. 化学反应动力学——近 S 型过程的三参数回归模拟分析. 科学通报,1985, 30(4): 274

3 常 棉,余加佑,王少君,等. 类反"S"聚合反应热特征参数模拟. 中国科学,B 辑,1997, 27(4): 367~372

4 Lenz R W. Organic Chemistry of Synthetic High Polymers. New York: Wiley-Interscience, 1967

5 唐敖庆,江元生. 分子轨道图形理论. 中国科学,1976, 6(1): 49

6 唐敖庆,江元生. 分子轨道图形理论——分子轨道的对称性和系数问题. 中国科学,1977, 7(3): 218