

借助微机测算三元共聚体系的竞聚率及 不同转化率下共聚物的组成*

姚芳莲 王祝祁 孙经武

(天津大学应用化学系 天津 300072)

摘 要 将单纯形调优法与数值积分法相结合,建立了 Alfrey-Goldfinger 微分方程的数学模型,编制了计算机通用程序.应用此程序可以直接根据三元共聚体系的起始组成、任一转化率下共聚物的组成而求出相应单体的竞聚率;反之,也可求算不同转化率下三元共聚体系共聚物的组成.同时,以苯乙烯、丙烯腈、 β -溴代苯乙烯所组成的三元共聚体系为例,验证了此程序的有效性.

关键词 三元共聚, 竞聚率

随着科学技术的发展,对高分子材料的各种性能要求也越来越高,通过几种单体的共聚,可以将其相应各均聚物材料的性能得以综合,是一种较好的改进材料性能的方法.

近年来,在共聚领域中,研究较多的是二元共聚体系,对三元或多元共聚,实际应用方面的研究较多,而理论研究则相对较少.竞聚率是共聚合中最重要的参数之一,它的正确测算对研究共聚反应的机理、共聚物组成与单体配料比及转化率的关系、共聚物微观结构和链段分布等都有相当重要的意义.对于三元共聚体系竞聚率的测算,传统的方法是在低转化率下,根据 Alfrey-Goldfinger 微分方程求解^[1],且步骤较繁琐.

随着电子计算机的发展和普及,其在高分子化学中的应用越来越广^[2,3].本文以苯乙烯、丙烯腈和 β -溴代苯乙烯所组成的三元共聚体系为例,将数值积分与单纯形调优法相结合,介绍了一种用微机对实验数据进行处理,测算三元共聚体系竞聚率的程序,也即根据共聚体系原料组成及任一转化率下的共聚物组成而求相应共聚单体的竞聚率,反之,用此程序也可求出不同转化率下共聚物的组成.

1 实验部分

1.1 仪器及药品

苯乙烯:分析纯、用 5% NaOH 溶液反复洗至无色,再用无离子水洗涤到水层为中性,用无水硫酸钠干燥,而后减压蒸馏.

丙烯腈:分析纯.用稀硫酸洗涤,再用碳酸钠稀溶液加水洗涤,加分子筛摇动进行

* 1994-07-04 收稿; 1994-10-17 修稿

干燥, 蒸馏。

β -溴代苯乙烯: 加浓盐酸摇动, 随后依次用水、5% 碳酸钠及水洗涤, 用无水氯化钙干燥, 分馏。

偶氮二异丁腈 (AIBN): 将 95% 乙醇于水浴上加热至接近沸腾, 迅速加入 AIBN, 摇荡使其全部溶解, 趁热过滤, 滤液冷却得白色结晶, 抽滤, 真空干燥。

1.2 聚合反应

Tab.1 Feed composition of the copolymerization system

	Styrene (M_1)	Acrylonitrile (M_2)	β -Bromostyrene (M_3)	AIBN
Weight (g)	27.63	8.05	19.01	0.54
Mole percent(%)	50	30	20	

按表 1 配方将单体及引发剂加入带有搅拌、温度计、冷凝管及氮气通口的四口瓶中, 在氮气保护下, $60 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 恒温反应, 分别在不同时间时结束反应, 测定体系的总转化率及共聚物的组成。

1.3 分析测试

1.3.1 总转化率的测定 由于所用三种单体都含有双键, 因此不同反应时间下的三种单体的总转化率可以通过溴化钾-溴酸钾法测得的双键含量计算而得^[4]。

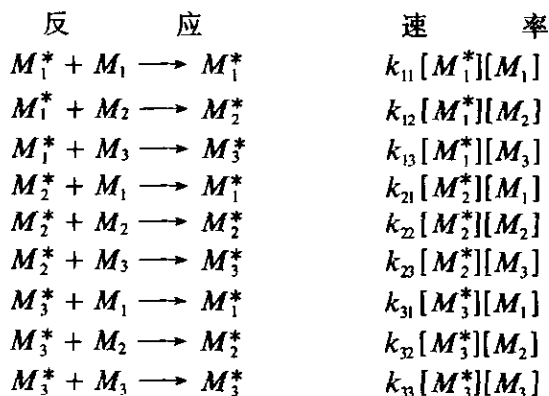
1.3.2 共聚物组成的测定

所得聚合物试样用甲醇絮凝, 真空抽滤, 用环己烷抽提 12h, 再抽滤、真空干燥。通过元素分析而测定共聚物中 C、H、N、Br 的含量进而求出共聚物中各单体单元的摩尔分率。所用仪器为日本柳本公司 MT-3 元素分析仪。

2 结果与讨论

2.1 数学模型的建立

在乙烯基单体的三元共聚反应过程中, 考虑到三种增长链与三种单体的相互反应, 在增长链过程中有下列九个基元反应:



其相应的竞聚率为:

$$r_{12}=k_{11}/k_{12}, \quad r_{13}=k_{11}/k_{13}, \quad r_{21}=k_{22}/k_{21}, \quad r_{23}=k_{22}/k_{23}, \quad r_{31}=k_{33}/k_{31}, \quad r_{32}=k_{33}/k_{32},$$

$$\text{令: } f_i=[M_i]/([M_1]+[M_2]+[M_3]), \quad F_i=d[M_i]/(d[M_1]+d[M_2]+d[M_3])$$

也即 f 代表单体相中各单体所占的摩尔分率, F 代表共聚物中各单体单元所占摩尔分率。

根据 Alfrey-Goldfinger 三元共聚微分方程式, 可在低转化率阶段求出共聚反应中的各竞聚率值, 进而求出在低转化率下, 共聚物的瞬间组成, 而若要在转化率较高的情况下结束聚合, 进而再求其竞聚率或共聚物的积分组成, 则必须将 Alfrey-Goldfinger 微分方程积分, 但此多变量的微分方程, 特别是要求算竞聚率时, 则须做适当的处理。

本文根据改进的欧拉公式^[5], 寻找 Alfrey-Goldfinger 微分方程的数值积分解法, 也即计算微分方程:

$$df_1/df_2=g(f_1, f_2, r_{12}, r_{13}, r_{21}, r_{23}, r_{31}, r_{32})$$

从而求出 f_1 与 f_2 的值, 其中 r_{ij} 的初始值为以 $Q-E$ 方程估算的值。此微分方程具有推递性, 使求解过程能顺着结点排列的顺序一步一步地向前推进, 计算出所求数值范围内 f_1 、 f_2 在每一数值结点上的对应解。改进的欧拉格式:

$$\text{预报: } y_{i+1}=y_i+hf(x_i, y_i)$$

$$\text{校正: } y_{i+1}=y_i+h/2[g(x_i, y_i)+g(x_{i+1}, y_{i+1})]$$

其中 h 为步长, 表示相邻两个结点间的距离: $h=x_i-x_{i-1}$ 。图 1 为改进欧拉方法框图。

图 1 中各参数的物理意义为:

i : 计算机计算过程循环计算的次数, 即循环量。

x_0, y_0 : 初始单体混合物中 M_1 、 M_2 的摩尔分率, 也即 f_1 、 f_2 的初始值。

h : 步长, 相邻结点间的距离, 即相邻转化率区间 Δp 内 f_1 的增值。

y_p, y_c : 中间计算量。 $y_p=y_0+hf(x_0+y_0)$; $y_c=y_0+hf(x_1+y_p)$

x_1, y_1 : 经计算得到的相邻转化率区间的 f_1 、 f_2 值。

n : 在转化率区间内 f_1 、 f_2 的计算次数。

Fig.1 Flow diagram of the advanced Euler Formula

在图 1 框图的计算过程中, 假定在每 Δp 的转化率区间内共聚物的组成及单体组成不变, 逐点计算各转化率时体系中各单体所占的摩尔分率, 本文取 $\Delta p=0.1\%$ 。然后根据所推导公式:

$$F_1=f(f_1, f_2, r_{ij})$$

$$F_2 = f'(f_1, f_2, r_{ij})$$

$$F_3 = 1 - F_1 - F_2$$

求出 F_1 、 F_2 、 F_3 在所求数值范围内每一数值结点上的对应解, 将 F_1 、 F_2 、 F_3 的计算值与实验值相比较, 计算值与实验值的均方根偏差 D 作为检验计算值正确性的标准。

$$D = [\sum (c_c - c_e)^2 / (3 \times n)]^{1/2}$$

其中: c_c 为共聚物中各单体单元含量的计算值 (mol%)

c_e 为相应 c_c 的实测值 (mol%)

n 为取样个数

系数 3 是因为在每个样品中三种单体单元的含量数据。

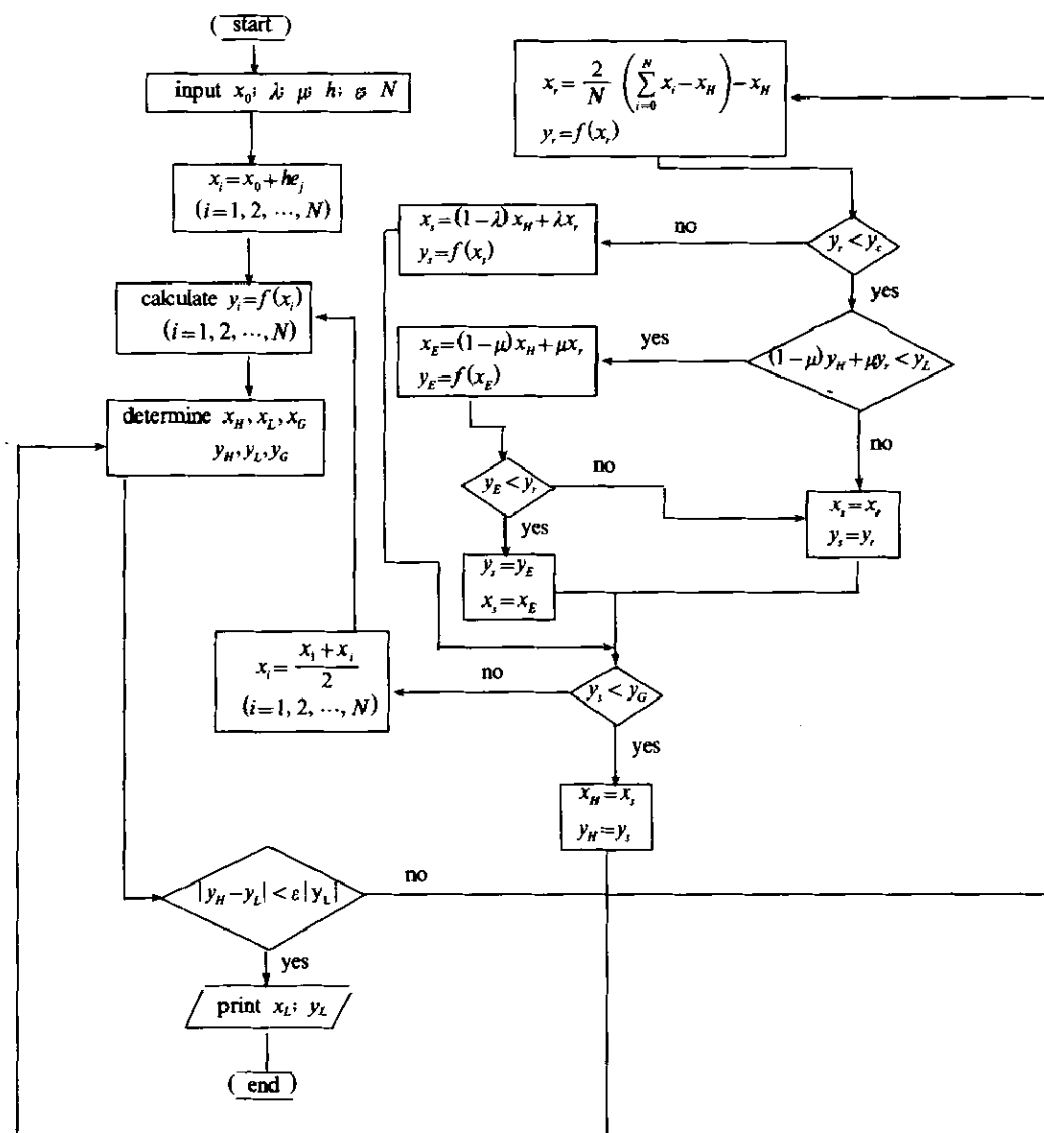


Fig.2 Flow diagram of simplex optimization method

根据 r_{ij} 初始值计算出的 D 值,一般都高于规定的标准误差,我们接着用单纯形法^[6]调整竞聚率值,经过不断调整,使 D 值达到规定的误差标准.这样所求 F_1 、 F_2 、 F_3 的计算值就与实验值很好地吻合,经过调整后的竞聚率值即为所求的最终竞聚率值.

单纯形法为函数的极小化问题,构造函数 $\Phi(r_{12}, r_{13}, r_{21}, r_{23}, r_{31}, r_{32}) = D$, 计算 D 的极小值,不断调整竞聚率值,根据六维坐标系构造七个顶点的单纯形,从初始值开始,向最佳方向不断调整各顶点值,直至函数值 D 不再下降或很难下降,同时单纯形各顶点相差很小时,停止计算,取使 D 值最小的竞聚率值为最终结果.其计算流程框图如图 2 所示.

图 2 中各参数的物理意义为:

x_0 : 初始点,即根据 $Q-E$ 规则估算的竞聚率值,为 N 维向量

λ : 压缩因子,取值范围 $0 < \lambda < 1$, $\lambda \neq 0.5$, 取 $\lambda = 0.4$

μ : 扩张因子, $\mu > 1$, 取 $\mu = 1.4$

ε : 允许公差,取 $\varepsilon = 0.01$

h : 初始步长因子,构成初始单纯形时,从初始点 x_0 ,沿坐标方向前进的步长,取 $h = 1.0005$

N : 向量数,因有 6 个竞聚率,所以 $N = 6$

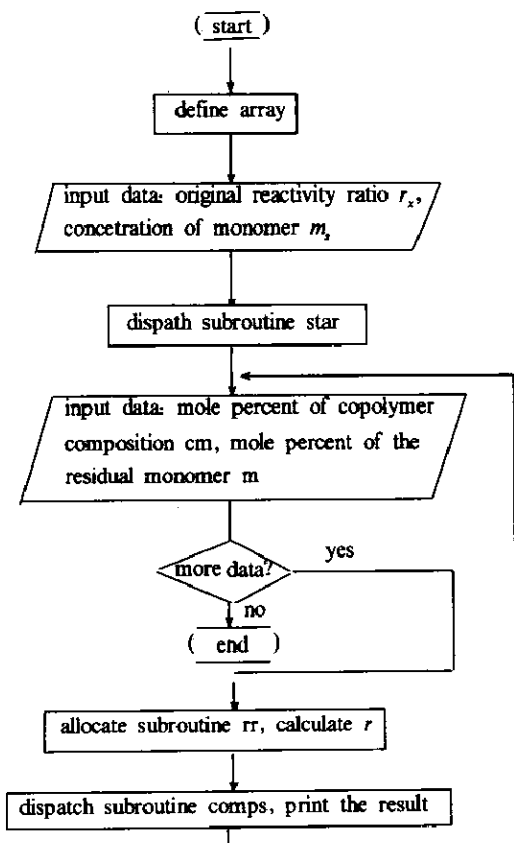


Fig.3 The overall flow diagram of calculation of reactivity of tercopolymer system

e_j : 单位坐标向量, $j = 1, 2, \dots, N$

x_i : 构成初始单纯形的 N 维空间中的 $N+1$ 个点: $x_0, x_1, \dots, x_N$. $i = 0, 1, 2, \dots, N$, 这 $N+1$ 个点应使 N 个向量 $x_1 - x_0, x_2 - x_0, \dots, x_N - x_0$ 线性独立

y_i : 共聚物中各单体单元含量的计算值与相应的实测值的均方根偏差 D

$y_H, y_L, y_G, x_L, x_G, x_H$: 比较单纯形各点函数值大小, $y_H = f(x_H) = \max(y_i)$;

$y_L = f(x_L) = \min(y_i)$, y_H 之外 N 个函数值的最大值 $f(x_G) = y_G$, x_H 为最小值, x_L 为最好点, 即为所求点.

y_c, x_c : 除 x_H 外 N 个点的中心

y_R, x_R : x_H 对于 x_c 的反射点

y_s, x_s : 压缩点

y_E, x_E : 扩张点

综合图 1、图 2, 把改进欧拉公式的积分求解与单纯形调优法相结合, 根据共聚体系初始原料的组成及任一转化率下共聚物的积分组成, 即可求出三元共聚体系中的各竞聚率值. 总的计算

程序流程图如图3所示。

2.2 数学模型的实验验证

2.2.1 竞聚率的计算

本文对以苯乙烯(M_1)、丙烯腈(M_2)、 β -溴代苯乙烯(M_3)三种单体组成的三元共聚体系,分别测定了不同进料组成及不同转化率下共聚物的组成,结果见表2。应用前述数学模型,结合表2数据,计算其竞聚率值,结果如表3所示。

2.2.2 不同转化率下共聚物组成的计算

根据上述方法所求出的竞聚率,用改进欧拉公式进行数值积分,求出各不同转

Tab.2 Relationship between the composition of the tercopolymer and the conversions

P	M_1 (mol%)	M_2 (mol%)	M_3 (mol%)
29.9	65.09	32.09	2.82
54.1	61.23	35.62	3.15
63.5	60.35	36.09	3.56
72.4	58.39	37.41	4.21
77.8	57.30	38.11	4.58
79.6	56.70	38.46	4.84

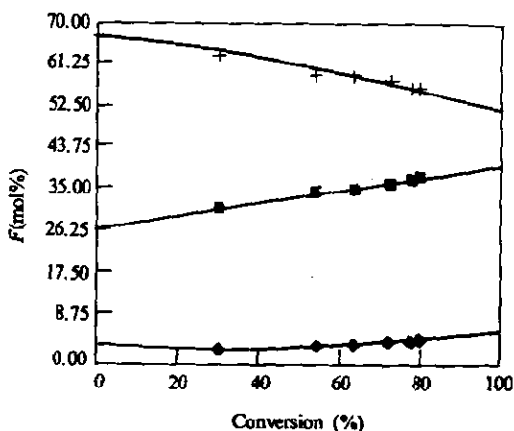


Fig.4 Comparison of the composition of tercopolymer obtained by experiment and calculate by microcomputer

* the curves are obtained by calculation
the points are obtained by experiment
+styrene; ■ acrylonitrile; ◆ β -bromostyrene

Tab.3 Reactivity ratios of the monomers in tercopolymer system

	r_{12}	r_{13}	r_{21}	r_{23}	r_{31}	r_{32}	D
Calculated by microcomputer	0.297	1.567	0.062	1.152	0.083	0.391	0.024
Evaluated by $Q-E$ equation	0.336	1.860	0.054	1.363	0.099	0.449	

化率下共聚物的组成,并与实测数据进行比较,其结果如图4所示。

由图4可见,不同转化率下所得共聚物的组成的计算值与实测值基本相符。

参 考 文 献

- [1] Alfrey F, Goldfinger G J. *J Chem Phys*, 1944, 12: 322
- [2] 李佐帮. 高分子材料与科学工程, 1990, (6): 58
- [3] Dube M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1991, 29(5): 703
- [4] 刘 彦. 功能高分子学报, 1989, 12: 287
- [5] 华中工学院数学教研室, 软件教研室. 工程数学 算法语言 计算方法, 北京: 人民教育出版社, 1979, 189
- [6] 席少霖. 最优化计算方法, 上海: 上海科技出版社, 1983, 177

DETERMINATION OF REACTIVITY RATIO OF A TERCOPOLYMER SYSTEM AND THE COMPOSITION OF THE TERCOPOLYMER UNDER DIFFERENT CONVERSIONS BY MICROCOMPUTERS

YAO Fanglian, WANG Zhuqi, SUN Jingwu

(Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract By use of simplex optimization method and numerical integration, a mathematic model of the Alfery–Goldfinger differential equation is set up and a general computer stream line program is worked out, which can be used to compute either the reactivity ratios of the monomers in a tercopolymer system according to the initial composition and the composition of the copolymer at any conversion or the composition of a copolymer if the reactivity ratios of monomers are known. The system composed of styrene, acrylonitrile and β -bromostyrene is used to test the usefulness of the program.

Key words Tercopolymerization, Reactivity ratios, Numerical method