

## 浅析一个活性共聚合动力学问题

顾佳予<sup>1</sup>, 王思棋<sup>2</sup>, 凌君<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310058

<sup>2</sup> 中国科学院长春应用化学研究所, 中国科学院生态环境高分子材料重点实验室, 长春 130022

**摘要:** 聚合动力学是高分子化学课程中的重点, 因其高度依赖理论推导, 也是教学的难点。理想的活性可控均聚合应符合一级动力学特征, 而当体系推广至二元共聚合时, 聚合物组成空间的复杂性急剧扩大, 难以直接将均聚反应的动力学特征进行知识迁移。本文针对二元无规活性共聚合的单体消耗动力学这一问题, 从理论推导和蒙特卡洛模拟两个角度做出解答, 验证了活性共聚合动力学的复杂性, 证明了只有在两种特定条件下二元无规活性共聚合的单体消耗才会遵守一级动力学, 为高分子化学课程教学提供新的教学思路。

**关键词:** 高分子化学; 无规共聚; 聚合动力学

**中图分类号:** G64; O6

## Kinetics of Living Copolymerization: A Brief Discussion

Jiayu Gu<sup>1</sup>, Siqi Wang<sup>2</sup>, Jun Ling<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China.

<sup>2</sup> Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China.

**Abstract:** As one of the key points in "Polymer Chemistry" course, the kinetics of polymer is difficult to instruct due to its high dependence on theoretical derivation. Ideal living and controlled polymerizations typically exhibit a first-order kinetic characteristic. However, when extending the system to a random copolymerization of two monomers, the complexity of polymer composition space increases significantly, making it difficult to directly transfer knowledge from homopolymerization characteristics. This paper, herein, addresses the monomer consumption kinetics of binary random living copolymerization from both theoretical derivation and Monte Carlo simulation perspectives. It demonstrates the complexity of living copolymerization kinetics and shows that first-order kinetics behavior is only observed under two specific conditions. This work provides new insights for teaching Polymer Chemistry, integrating both theoretical and simulation approaches.

**Key Words:** Polymer chemistry; Random copolymerization; Copolymerization kinetics

高分子化学课程作为高分子、化学、化工等专业的专业基础课, 其教学主线是聚合反应的一般规律<sup>[1]</sup>, 典型聚合反应一般规律的剖析通常围绕反应机理与动力学展开<sup>[2]</sup>。聚合反应动力学能够描述聚合过程中单体与聚合物各组分的变化情况, 进而反映聚合机理的本质, 是聚合体系的重要特征。

反应级数是聚合反应动力学中的重要概念。根据物理化学定义<sup>[3]</sup>, 反应速率只与物质浓度的一

收稿: 2024-06-11; 录用: 2024-09-11; 网络发表: 2025-03-03

\*通讯作者, Email: lingjun@zju.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22271252)

次方成正比者即为一级动力学。以聚合反应的基元反应——链增长为例，若符合一级动力学，其反应式及速率方程微分式分别如式(1)与式(2)所示：



$$R = \frac{d[P_{m+1}]}{dt} = -\frac{d[M]}{dt} = -\frac{d[P_m]}{dt} = k_p[M][P_m] \quad (2)$$

$M$ 代表单体， $P_m$ 代表链长为 $m$ 的活性链， $k_p$ 为一个常系数，记为链增长反应速率常数。

若该聚合体系是活性可控聚合，即聚合过程中活性增长端不失活，则满足式(3)：

$$\sum P_m = c, \quad c \text{ 为一常数} \quad (3)$$

可对(2)式作不定积分，得式(4)：

$$\ln([M]_0 - [M]_t) = k_p c t \quad (4)$$

以 $\ln([M]_0 - [M]_t)$ 对 $t$ 作图，将得到一条斜率为 $k_p c$ 的直线，是对于 $[M]$ 的一级反应的基本特征，可称为“准一级动力学”关系。这一特征常被用于活性聚合的判定<sup>[4]</sup>，宏观上理想的活性可控聚合体系的单体消耗严格遵守一级动力学，微观上所有的活性链同时增长、不失活且不存在不可逆转移，最终得到的均聚物分子量分布较窄。

若考虑两种单体均聚合时都为活性可控聚合、且各自符合一级动力学，那么，这两者的无规共聚是否一定满足一级动力学？如果不是，又会呈现何种动力学特征？从反应起点来看，共聚单体就是均聚单体之和，但从终点产物来看，共聚物的组成空间却会随着单体种类的增加呈指数爆炸式增长，大大增加了体系的复杂性<sup>[5]</sup>。显然，均聚体系的一般规律不能直接套用到共聚体系中，在分子化学课程的教学中，缺乏对类似知识迁移的纵向对比。

回顾国内外的经典高分子教材<sup>[1]</sup>，共聚一章中对二元共聚物组成的探讨聚焦于共聚物的宏观组成与微观分布，通过引入微分方程、共聚曲线、竞聚率等概念定量描述单体组成对共聚物组成的影响。共聚物的组成直接与单体消耗的方式相关，然而，教材对共聚动力学的探讨却集中于数学推导，大量抽象、静态的推导不论对授课教师还是学生而言，都是一大难点。蒙特卡洛方法作为一种经典分子模拟方法，其原理明确、算法简洁，尤其适合于模拟反应动力学<sup>[6,7]</sup>，在求解动力学曲线的同时，能够记录各物种和各组分的微观变化过程。教学中运用蒙特卡洛方法并加以可视化，不但能够定量展示聚合反应动力学全过程，而且能够给予学生形象直观的感性认知，进而达到事半功倍的效果<sup>[8]</sup>。

本文将基于“二元无规共聚动力学是否与单体均聚动力学特征保持一致？”这一问题，分别从理论推导与蒙特卡洛模拟两个方面作答，尝试填补高分子化学课程在教学实践中的不足，寻找一种更为生动的教学模式。

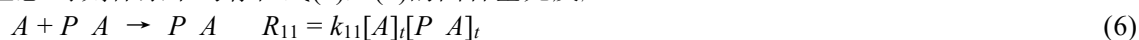
## 1 模型构建

假设A、B两种单体进行活性可控共聚，二者在各自均聚合时都遵循一级动力学<sup>[5]</sup>， $P\_A$ 和 $P\_B$ 代表活性增长端不同的两种聚合物链。

定义初始时刻两种单体的浓度分别为 $[A]_0$ ， $[B]_0$ ， $t$ 时刻两种单体的浓度分别为 $[A]_t$ ， $[B]_t$ ，以 $A$ 和 $B$ 为链末端的聚合物链的浓度分别为 $[P\_A]_t$ ， $[P\_B]_t$ 。引发剂的初始浓度为 $[I]_0$ 。由于是活性可控共聚，体系符合快引发、无转移、无终止，任意 $t$ 时刻均满足式(5)：

$$[P\_A]_t + [P\_B]_t = [I]_0 \quad (5)$$

且任意 $t$ 时刻体系中均存在式(6)至(9)的四种基元反应：



动力学微分方程的推导与蒙特卡洛算法的构建均基于以上模型。

## 2 理论推导

根据前置条件, 可得末端为A的聚合物链的增长速率与单体A的消耗速率分别为式(10)和(11):

$$\frac{d}{dt}P_{-A} = -k_{12}[P_{-A}]_t[B]_t + k_{21}[P_{-B}]_t[A]_t \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt}[A]_t = -k_{11}[P_{-A}]_t[A]_t - k_{21}[P_{-B}]_t[A]_t \quad (11)$$

由式(11)变形可得:

$$\frac{1}{[A]_t} \frac{d}{dt}[A]_t = -k_{11}[P_{-A}]_t - k_{21}[P_{-B}]_t = (k_{21} - k_{11})[P_{-A}]_t - k_{21}[I]_0 \quad (12)$$

若遵守一级动力学, 式(12)右侧应为一常数, 即只有在满足式(13)的条件下, 单体A的消耗才满足一级动力学。

$$k_{21} = k_{11} \text{ 或 } \frac{d}{dt}[A]_t = 0 \quad (13)$$

下面对这两种情况分别进行讨论:

情况一、当体系满足  $k_{21} = k_{11}$  时, 对单体B作同样的推导可得

$$k_{12} = k_{22} \quad (14)$$

用  $r_A$  和  $r_B$  表示该聚合体系的竞聚率, 上式可改写为式(15):

$$r_A \cdot r_B = \frac{k_{11}}{k_{12}} \cdot \frac{k_{22}}{k_{21}} = 1 \quad (15)$$

即为一般理想共聚的情况<sup>[1]</sup>。

情况二、当体系满足  $\frac{d}{dt}[P_{-A}]_t = 0$  时, 由式(5)易得式(16):

$$\frac{d}{dt}[P_{-B}]_t = 0 \quad (16)$$

代入式(10)整理可得式(17):

$$\frac{[A]_t}{[B]_t} = \frac{k_{12}[P_{-A}]_t}{k_{21}[P_{-B}]_t} \quad (17)$$

由式(13)和(16)易知, 式(17)等式右侧为常量, 表明在聚合反应过程中, 单体的浓度比为定值。只有在共聚物实时组成与单体组成始终相等, 意即在  $r_A \cdot r_B < 1$ ,  $r_A < 1$  且  $r_B < 1$  的非理想共聚条件下, 两种单体组成处于恒比点时<sup>[1]</sup>, 此种情况才能成立。根据教材中对于共聚物组成微分方程的推导, 恒比点时的初始单体浓度满足式(18):

$$\frac{[A]_0}{[B]_0} = \frac{1-r_B}{1-r_A} \quad (18)$$

## 3 蒙特卡洛模拟

由于上述推导中涉及的微分方程求解较为抽象, 为了验证推导结果, 我们采用典型的反应动力学蒙特卡洛算法模拟上文所建立的共聚合模型, 以获取直观的动力学图像。反应动力学蒙特卡洛算法中, 反应概率等于微观反应常数与反应物浓度之积<sup>[6]</sup>, 二级反应的微观反应概率常数由宏观反应概率常数除以反应体系的总体积得到<sup>[7]</sup>。考虑到概率实际为相对值, 对于本文所研究的二元无规共聚合体系, 只要知道竞聚率、各组分的初始浓度、 $k_{22}$ 和 $k_{11}$ 的相对值, 即可得到式(6)至(9)描述的四种链增长反应之间的相对概率。在这里假设A和B两种单体的均聚速率相差较大,  $k_{22}$ 的值为 $k_{11}$ 的4倍, 在较小的范围内调节竞聚率即可造成明显的动力学特征差异。

为了让模拟得到的分子链分布更接近实际情况, 在原模型的基础上引入了链引发基元反应, 链

引发的微观概率常数取四种链增长反应概率常数的几何平均值。综合以上假设更新模型，具体算法框图见图1，模拟结果在每步反应后更新并输出至图形界面，改变输入竞聚率和初始浓度参数即可得到不同的动力学图像。

基于该算法，我们用python语言编写了具有图形可视化界面的模拟程序(程序文件见补充材料)，程序的输入界面与输出效果如图2，3所示。

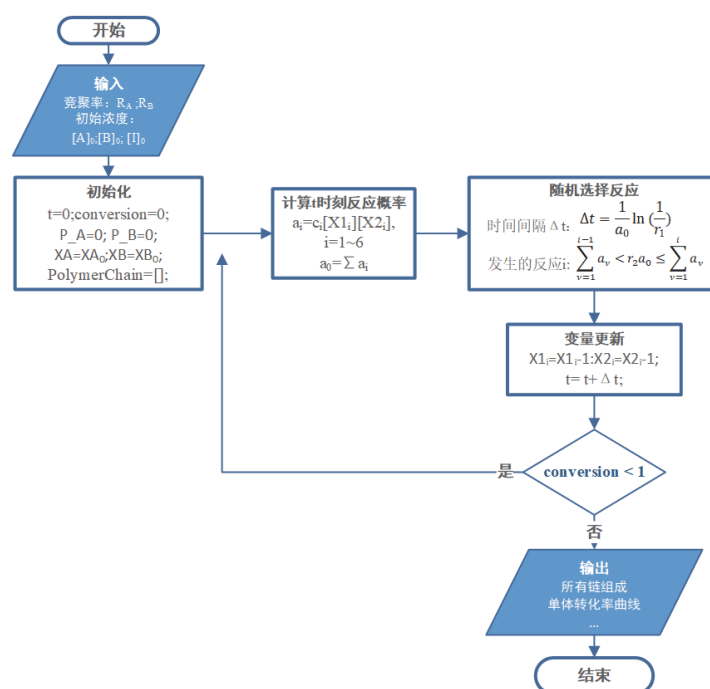


图1 Monte Carlo模拟程序流程图

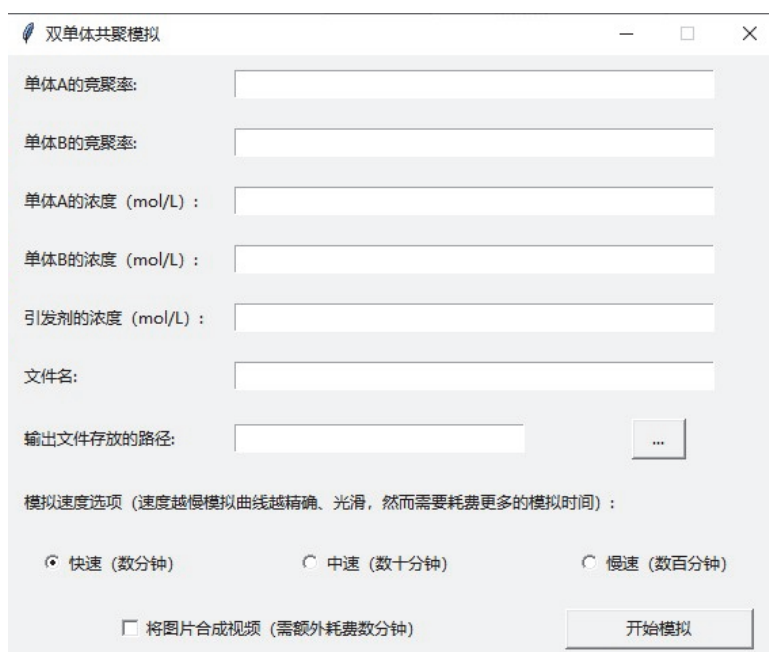


图2 程序运行的输入界面

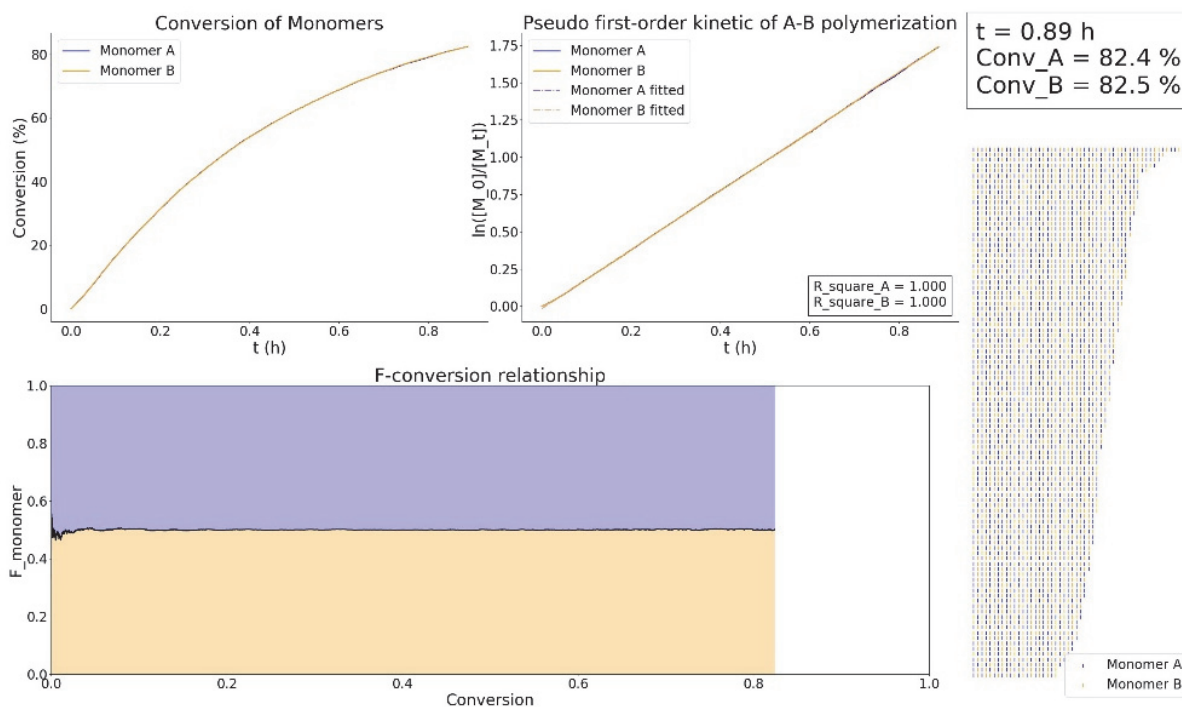


图3 程序运行输出的结果图示例( $r_A = 0.1$ ,  $r_B = 0.1$ ,  $[A]_0 = [B]_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 中速, 第32帧)

首先, 为了验证程序的可靠性, 我们模拟了不同竞聚率和单体分子量的四组共聚反应, 统计四组模拟结果中的分子量-转化率以及聚合度分布-转化率关系。如图4所示, 分子量和转化率基本线性相关, 分子量分布也随着转化率的增加呈现先增长后收敛的趋势, 具有分子量窄分布的活性可控聚合特征。只有在图4C显示的情况中线性相关性较差, 此时竞聚率 $r_A$ 和 $r_B$ 相差约一个数量级, 单体A和单体B的分子量相差5倍, 即使从实际实验的角度来看, 也属于较为极端的情况。因此, 该模拟程序在常规输入条件下是十分可靠的。

在证明程序的可靠性后, 该程序可用于深入分析上文提出的无规共聚一级动力学问题。调节输入参数, 程序输出的单体消耗的一级动力学曲线如图5所示。当 $r_A = r_B = 0.1$ 时, 共聚反应早期的动力学曲线几乎符合一级动力学(图5A)。对比图5A-F可知, 竞聚率 $r_A$ 和 $r_B$ 之间的差值越大, 一级动力学曲线拟合的 $R^2$ 值越小, 表明此时体系越偏离标准的一级动力学。对比曲线发现, 反应早期曲线斜率值较大, 随着反应的进行斜率逐渐减小, 曲线全部呈上凸型, 偏离越大的曲线上凸的程度越大。

图5G和5H分别对应两种符合一级动力学的情形, 虽然整体都遵守一级动力学, 但曲线形状却有所不同。图5G对应 $r_A < 1$ 且 $r_B < 1$ 的非理想共聚中单体组成处于恒比点时的情况, 此时两条曲线几乎重合。图5H则代表一般理想共聚的情况, 此时两条曲线斜率不同, 但仍在极低的误差范围内保持线性。总单体消耗动力学曲线趋势与两条单体曲线一致, 而偏离一级动力学的程度更大。

一系列的模拟实验证明了蒙特卡洛模拟程序的可靠性, 也直接验证了第2节理论推导结果的正确性。借助该模拟程序, 可以全面深入地阐明二元无规共聚的动力学行为, 与传统的“动力学方程推导-数值解析”思路相比, 更简单、便于理解且易于使用。

#### 4 结语

本文针对“各自均聚时都符合一级动力学模型的单体, 它们的二元无规活性共聚合是否仍遵守一级动力学?”这一问题, 以“模型建立-理论数学推导-分子模拟验证”为主要思路作出了完整的解答, 证明该问题答案为“否”; 若要使“无规活性共聚合仍遵守一级动力学”成立, 则必须满足

式(19)或(20)两个条件之一:

$$k_{21} = k_{11} \text{ 且 } k_{12} = k_{22} \quad (19)$$

$$r_A < 1, r_B < 1 \text{ 且初始单体浓度位于恒比点 } \frac{[A]_0}{[B]_0} = \frac{1-r_B}{1-r_A} \quad (20)$$

高分子化学中存在不少类似的“反直觉”问题, 此类问题由简单的知识点拓展而来, 却因着眼于非常规视角, 反映出课程教学中的不足之处<sup>[9]</sup>。利用好此类问题, 能够激发学生的学习兴趣, 打破思维惯性, 培养学生自主独立思考的能力。如果引入计算模拟等新教学方式, 就能够更加直观地促进学生理解, 纠正“直觉”带来的错误。

本文提出的蒙特卡洛模拟程序经验证对不同初始条件下二元无规活性共聚合体系均具有较好的适用性。不仅证明了前文的推导结果, 还从动力学曲线、转化率、链组成与分布等多角度、全方位地揭示了二元无规共聚合体系的动力学特征, 为高分子化学课程中共聚合一章的教学提供了新手段。

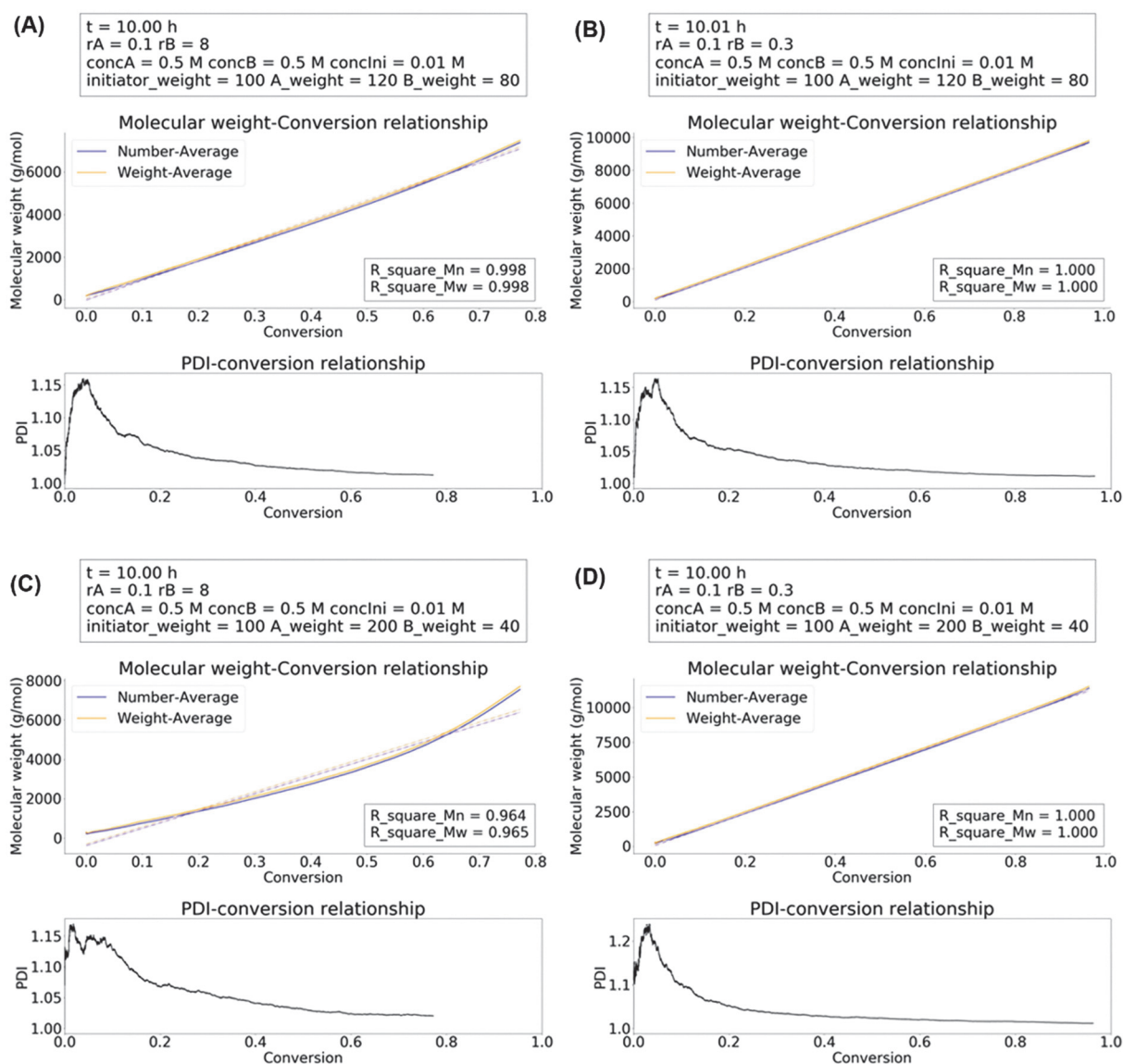


图4 在不同条件下, 聚合物分子量、多分散度与单体总转化率的关系, 其中 $r_A$ ,  $r_B$ 分别代表A、B两种单体的竞聚率,  $A\_weight$ ,  $B\_weight$ 分别代表A、B两种单体的分子量

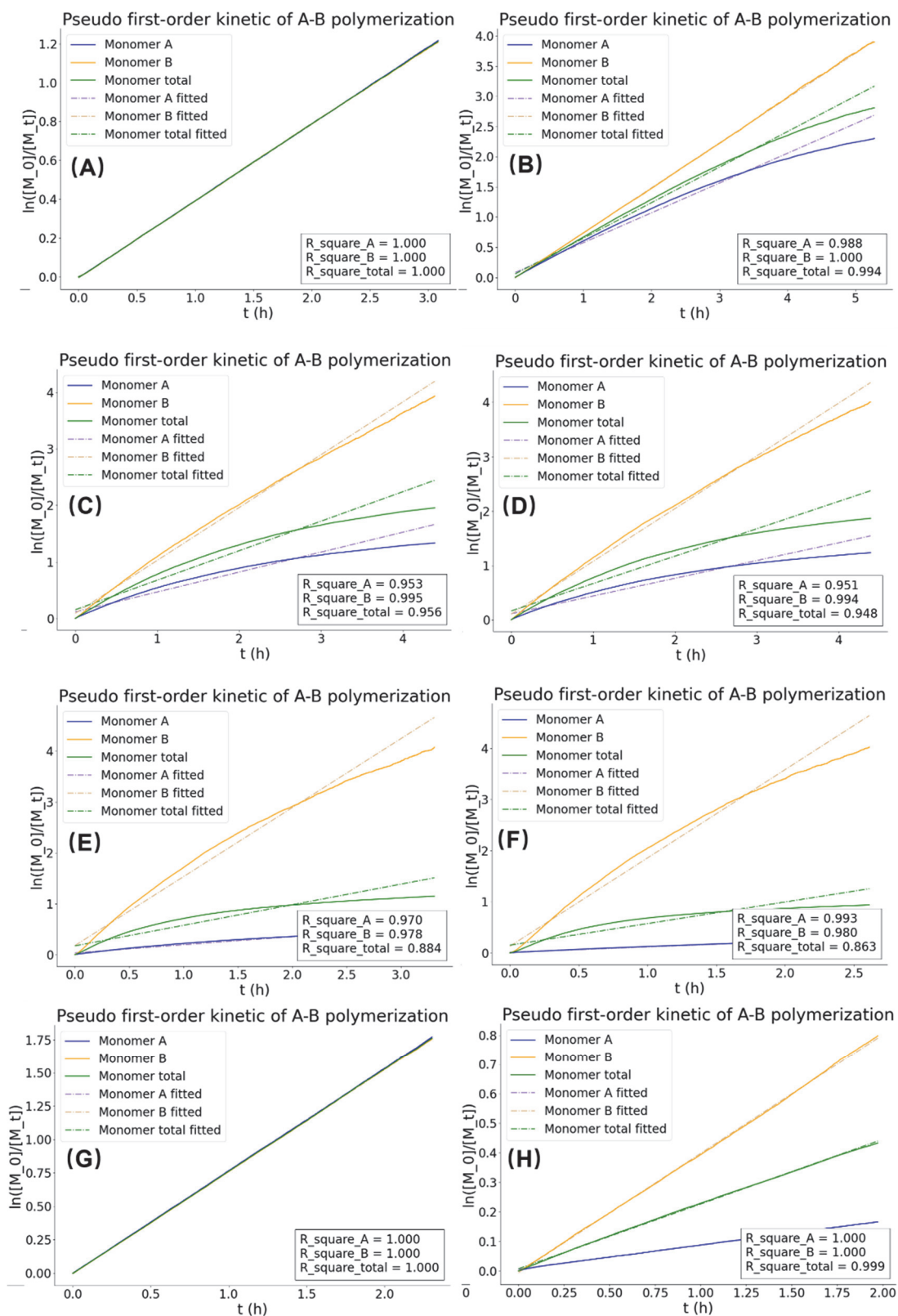


图5 在不同条件下二元活性无规共聚的动力学图像。A-F:  $r_A = 0.1$ ,  $r_B = 0.1$  (A)、0.3 (B)、1 (C)、1.25 (D)、8 (E)、20 (F),  $[A]_0 : [B]_0 = 1$ ; G:  $r_A = 0.1$ ,  $r_B = 0.3$ ,  $[A]_0 : [B]_0 = 7 : 9$ ; H:  $k_{21} = k_{11}$ 且 $k_{12} = k_{22}$ ,  $[A]_0 : [B]_0 = 1$

从宏观角度来看,二元无规共聚的动力学与其单体均聚的动力学特征并不相同,然而其微观本质是一脉相承的。继承根本,发扬创新,从而衍生出千变万化的结果,既是研究共聚合反应的意义所在,也应当是高分子课程教学与时俱进的发展方向。

补充材料: 可通过链接<https://www.dxxh.pku.edu.cn>免费下载。

### 参 考 文 献

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 第5版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 119-134.
- [2] 邓明斌, 吕长利, 孙海珠. 大学化学, **2023**, *38* (5), 281.
- [3] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(下册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 154-181.
- [4] 郭丽华. 大学化学, **2019**, *34* (2), 61.
- [5] Koshut, W. J.; Arnold, A. M.; Smith, Z. C.; Wright, Z. M.; Sydlik, S. A. *J. Chem. Edu.* **2019**, *96* (5), 895.
- [6] 凌君. 计算高分子科学. 杭州: 浙江大学出版社, 2022: 63-74.
- [7] Lu, J.; Zhang, H.; Yang, Y. *Macromol. Theory Simul.* **1993**, *2*, 747.
- [8] 葛华才, 左荣红, 王德麒. 大学化学, **2021**, *36* (12), 2101060.
- [9] 郭霖, 隋坤艳, 胡浩, 王久兴, 王逸凡, 张小艳, 彭乔虹, 随欣. 大学化学, **2021**, *36* (8), 2009004.