

D₄/N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷本体共聚 反应聚合度变化的 Monte Carlo 模拟*

罗正鸿** 李 军 詹晓力 陈丰秋 阳永荣
(厦门大学化工系 厦门 361005) (浙江大学化工系 杭州 310027)

摘 要 用 Monte Carlo 方法模拟八甲基环四硅氧烷(D₄)与 N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷(APAEDMS)的本体开环共聚动力学.模拟过程采用自由体积理论简化处理扩散效应并与本征反应动力学耦合.本征动力学常数通过模拟主要共聚基元反应得到,基于优化的动力学常数通过模拟从分子水平揭示 D₄/APAEDMS 本体开环共聚反应过程主要表现为活性阴离子聚合行为,同时又伴有部分逐步聚合特征.

关键词 D₄, APAEDMS, 本体开环共聚, 动力学, Monte Carlo 模拟

D₄ 开环均聚合过程的报道较多^[1,2],但 D₄ 与功能性有机硅单体的本体开环共聚规律,在聚合机理及动力学研究上至今鲜见有系统的研究报道.作者^[3,4]基于实验出发研究了 D₄/APAEDMS 的本体共聚机理及其动力学行为,初步得到该共聚过程的动力学特征,但所得到的共聚过程的微观动力学特征、分子特性信息有限.

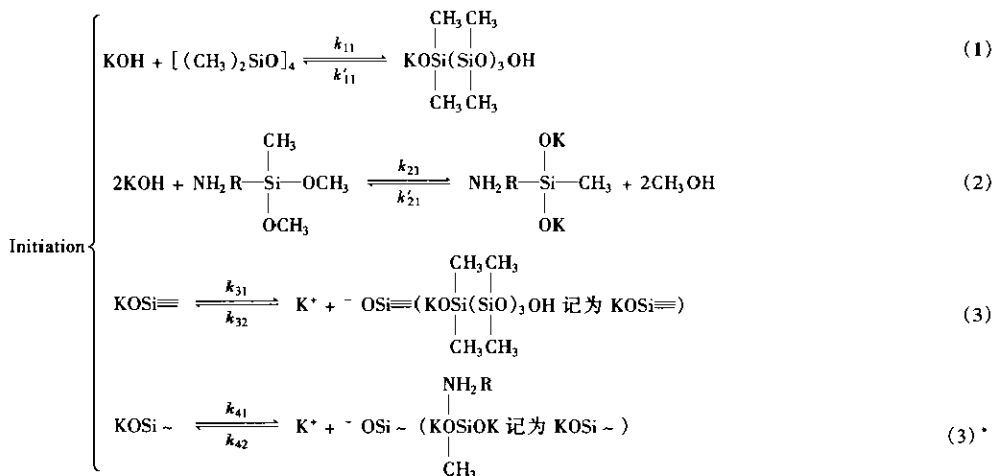
Monte Carlo(MC)方法用于聚合反应动力学模拟已有很长时间.采用 MC 方法可以从分子水平得到聚合过程的微观特征.近年来,由于计算机科学的高速发展, Monte Carlo 模拟已取得了很大的发展.聚合反应中的 MC 方法主要基于 Gillespie^[5]提出的对耦合反应体系的主导方程.聚合动力学研究此前主要集中在缩聚反应与自由基聚合反应方面. He 等^[6]改进了 MC 方法,在 MC 方法中引入了“偏倚抽样”思想,解决了聚合各反应的“过抽样”与“欠抽样”问题,并把改进的 MC 方法应用到

活性自由基聚合动力学和链长分布的模拟中,而陆建明等^[7]应用 MC 方法模拟了不等活性缩聚反应动力学及其分子量分布. Platkowski^[8]研究了自由基反相乳液聚合体系的 MC 模拟算法.

本文结合作者已有的研究基础^[3,4],把 MC 方法应用到 D₄/APAEDMS 本体开环共聚反应动力学的模拟中来,基于所建立的 MC 方法优化得到一系列的本征速率常数,并对 D₄/APAEDMS 本体开环共聚过程的平均聚合度以及分子量分布行为进行分析与讨论.

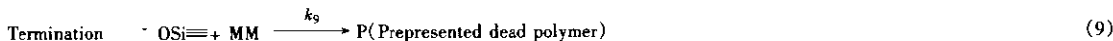
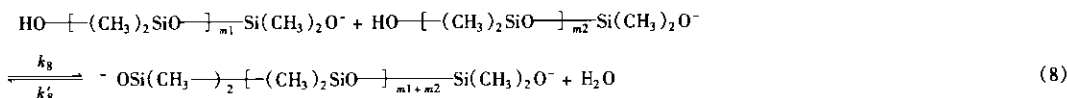
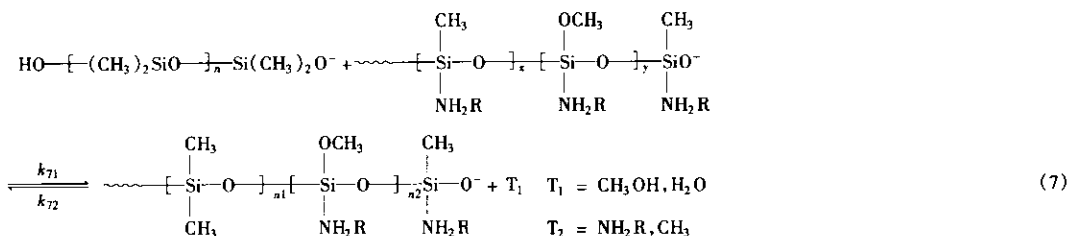
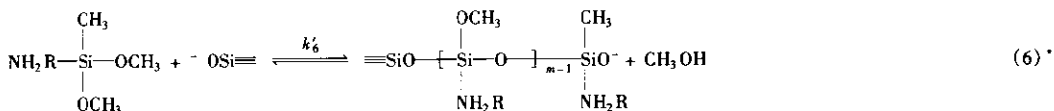
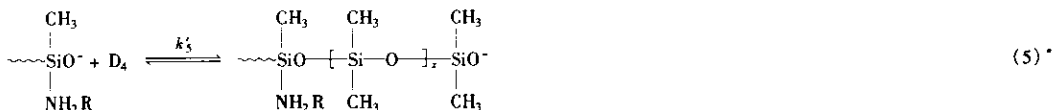
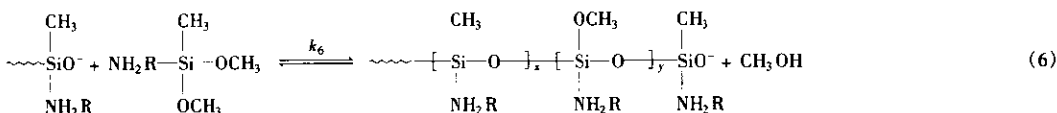
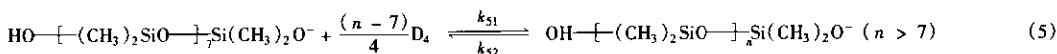
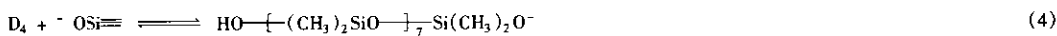
1 聚合反应机理^[3,4]

为分析与确定 D₄/APAEDMS 本体开环共聚机理,作者开展了系列实验研究.根据我们的实验研究及文献报道^[3,4],D₄/APAEDMS 本体开环共聚反应的基元反应假定如下:



* 2003-09-09 收稿, 2003-12-20 修稿; ** 通讯联系人

Propagation and condensation



在上述各式中, $x, y, n, n_1, n_2, m_1, m_2$ 均为正整数, NH_2R 指代 N - β -氨基- γ -氨丙基取代基, 不存在第三单体情况下不存在链终止反应(式 9)。

基元反应(1)~(9)为主要发生的基元反应。其中各自单体按阴离子连锁反应进行链增长, 活性链状物由于末端带有如 $-\text{OH}$ 或 $-\text{OCH}_3$ 这样的活性官能团会发生自缩合及交互缩合(式 7 和 8), 而这些缩合表现出明显的逐步聚合特征, 因而, 本文所假定的 $D_4/\text{APAEDMS}$ 本体共聚反应机理为一伴有部分逐步聚合特征的连锁聚合机理。

2 模型与模拟

本文研究体系为本体反应条件, 在聚合反应后期存在明显的扩散效应, 在我们系列论文之一^[4]已就扩散效应进行了简化处理, 考虑到扩散效应适用整个聚合过程, 将自由体积理论应用于动力学仿真中来。即对任一基元反应均有

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_d} \quad (10)$$

式中 k_c 为本征化学反应速率常数, k_d 为扩散控制贡献项。

对扩散贡献项的求解是基于 Smoluchowski 公式^[4,9], 有

$$k_d = 4\pi(r_A + r_B) \left[D_{rd} + \frac{1}{\frac{1}{D_{seg}} + \frac{1}{D_{md}}} D_B \right] N_A \quad (11)$$

其中右边各待定变量均是 D_{mon} 函数, 而 D_{mon} 求解是基于扩散自由体积理论, 即该理论具体应用来关联扩散系数^[4,9]。

$$D_{\text{mon}} = D_0 \exp \left\{ \frac{-\gamma(\omega_1 \bar{V}_1^* + \omega_2 \xi \bar{V}_2^*)}{V_{FH}} \right\} \quad (12)$$

式(10)-(12)构成基于自由体积理论简化处理扩散效应的化学反应-扩散联合作用的动力学模型。后面模拟所需要的各系数(指式(10)~(12))的取值方法及具体取值请参见我们的系列论文之一^[4]。

$D_4/\text{APAEDMS}$ 本体共聚动力学 MC 模拟算法基础是 Gillespie^[5] 提出的耦合反应动力学 MC 模拟算法。考虑到 MC 模拟方法计算量巨大, 其中大量的计算时间消耗在大概率事件上。本文 MC 模拟引入 He 等^[6] 提出的“偏倚抽样”思想。在本文研究中小概率事件主要是两种单体中活性低单体的

链引发与链增长反应. 对小概率事件经过式(13)与(14)加权调整后, 其反应概率接近于大概率的活性高单体的链引发及链增长反应概率. 式中 C 为某时刻抽样中的小概率权重, WF 为权重因子, 预先设定为一常数(本文设定为 0.001). a_s, a'_s , 为某时刻抽样时, 经式(13)、(14)加权调整前、后的小概率事件的概率数据, a_L 为大概率事件的概率数据.

$$a'_s = c \cdot a_s \quad (13)$$

$$WF = (c \cdot a_s) / a_L \quad (14)$$

每次偏倚抽样实际上是对大概率反应的 C 次操作, 因此, 对反应概率的纠偏需要对大概率反应重复 C 次, 同时需相应对时间间隔按式(15)纠偏. 这样对小概率事件的人为偏倚抽样进行纠正的物理含义是还原大概率反应事实上的粗粒化过程.

$$\tau' = \tau \cdot c \quad (15)$$

D_4 /APAEDMS 本体开环聚合动力学研究的 MC 模拟程序由 C++ 语言编制, 随机数由 C++ 自带的伪随机数发生器产生.

限于微型计算机计算与存储容量的限制, MC 模拟计算聚合反应过程中微体积元内单体分子数量固定在 1×10^8 . 计算在 PentiumIV1.2GHz PC 机上运行.

MC 模拟时, 各初始单体占微体积元内的分子数为 1×10^8 与初始单体的摩尔百分含量的乘积. 本文取值, 初始 D_4 的分子数为 0.879×10^7 , 初始 APAEDMS 的分子数为 0.121×10^7 .

MC 模拟结果与实验数据的接近程度用式(16)描述. 在 Error% 最小的时候模拟所得的反应速率常数 k 即为最优值, 其误差范围是在和程序中对应的各 k 值的调整步长.

$$\text{Error}\% = \frac{1}{N} \sum \frac{|R_m^{\text{Sim}} - R_m^{\text{Exp}}|}{R_m^{\text{Exp}}} \quad (16)$$

3 结果与讨论

3.1 基元反应速率常数的估算

首先估算主要基元反应的本征动力学常数. 采用多组实验数据通过 MC 模拟得到的最优微观动力学反应速率常数见表 1. 本文仅列出一组聚合转化率对时间关系图(图 1), 误差小于 5%, 说明 MC 结果能很好吻合聚合反应实际. 这表明所估算得到的动力学参数是可靠的, 可应用到下面研究.

Table 1 Optimal reaction constants

k_{11}	k_{21}	k'_{11}	k'_{21}	k_{51}	k'_5	k_6	k'_6	k_{71}	k_8	k'_8
15 ± 2	0.7	0.8	0.09	100 ± 10	13 ± 2	12 ± 1	12 ± 1	45 ± 2	70 ± 5	45 ± 2

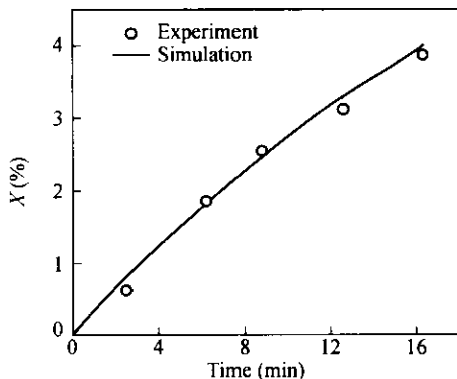


Fig. 1 Comparison between experimental and Monte Carlo simulation data of conversion versus polymerization time

Experimental conditions: $T = 403 \text{ K}$, $[D_4]_0 : [APAEDMS]_0 = 10:1(\text{wt/wt})$

表 1 未列出的本征动力学反应速率常数, 由于优化得到的数据很小, 后面模拟时取 0. 从表 1 得到 D_4 /APAEDMS 本体开环共聚反应速率常数数据可以得出, (1)从反应速率常数而言, D_4 反应活性远大于 APAEDMS, 不仅表现在引发反应, 而且链增长反应也是如此; (2)共聚反应以连锁反应为主, 其中也包括交叉链增长反应. 同时存在缩合反应, 并且缩合反速率常数很大; (3)注意到 k_6, k'_6 代表的是两可逆反应, 类同活性大分子之间的缩合及解聚反应. 所估算出的两速率参数数值表明活性大分子的解聚是存在的. 而正是解聚作用的存在使得某反应条件下, 聚合反应所生成的高分子分子量受到限制; (4)在不存在第三单体 MM 加入情况下, 无终止反应; (5) D_4 引发反应速率常数很大, 结合实际反应初期 D_4 的高浓度可知, D_4 属于快引发, 而 APAEDMS 为慢引发.

由于估算时不考虑存在第三单体, 因而 k_9 不存在; 同时, 只估算本征动力学参数, 所采用的实验数据转化率不大于 10% 以内, 此种情况下, MC 模拟时不考虑扩散效应^[3,4]; 各反应速率常数单位对应相应基元反应级数, 量纲为标准量纲.

3.2 聚合度的变化规律

MC 模拟条件及参数取值同 3.1 节. MC 模拟结果如下.

为利用 MC 模拟方法研究反应机理, 记录聚

合过程聚合度-转化率以及分子量分布的多分散指数-转化率关系。

图 2 为聚合瞬时数均聚合度-转化率曲线图, 图 3 为分子量分布的多分散指数-转化率曲线图。

根据图 2 可知, 聚合反应过程的数均聚合度随转化率的增加几乎呈线性关系增加, 而这正是活性聚合的基本特点。从图 2 还可发现, 在聚合反应初期, 出现了一突变点, 即表现出“弱波”特点。该突变点出现的位置应该约在 D_4 单体引发反应结束时, 此时聚合反应已进入链慢速增长期, 活性链为“稳态”。可能原因是具体 MC 模拟时聚合反应记录到部分链缩合反应导致聚合度-时间曲线出现弱“波”特性, 但此时仍以链慢增长为主, 活性链之间缩合反应仍可忽略, 所以偶然的“弱波”过后, 聚合度仍恢复链慢速增长现象。以上分析表明 MC 模拟具随机性特点, 原则上这个“弱波”可以通过增大抽样量来减弱, 当然这是以牺牲计算的经济性为代价。相应的, 此时所记录的聚合度分子量分布指数值也应出现一个弱峰值(见图 3)。图 3 观察到对应位置的聚合物分子量分布指数数值接近 1.15。从图 2 还发现, 在聚合反应后期也同样出现了一突变点, 这个突变点的出现表明聚合度发生了突变, 即链增长为大量长链活性物之间的缩合造成。结合表 1, 该表数据表明, APAEDMS 的反应活性明显低于 D_4 , APAEDMS 主要在后期参与反应; 与此同时出现突增现象可能是由于发生了非连锁反应型带有逐步聚合特征的聚合物链中 APAEDMS、 D_4 的端烷氧基与(或)端羟基间的缩合与自缩合(参见上面的基元反应)。此时, 对应单体 D_4 可以认为全部消耗完。

以上表现在图 3 中也有一个几乎可以忽略的“峰”。就图 3 而言, 除以上的“峰值”分析外, 还可发现在聚合刚刚开始时, 出现聚合物分子量分布指数数值接近 1.8 这种高数值, 这种高分子量分布指数表明所组成共聚体系的各“成份”的平均分子量相差很大。之所以出现高分布指数是因为两单体引发速率不同, 即 D_4 在 APAEDMS 刚引发结束时已发生了一定程度的链增长, 而此时 APAEDMS 所形成的活性链聚合度大部分为 1。同时, 根据图 3 注意到, 在聚合反应后期, 分布指数很小, 表明所得到的高分子的平均分子量相差不大, 这点与活性聚合特点接近, 这表明, D_4 /APAEDMS 本体共聚最终可以得到分子量分布窄

的高分子。但整个分布指数-时间曲线出现三峰值, 这一点与活性聚合不一样^[10]。

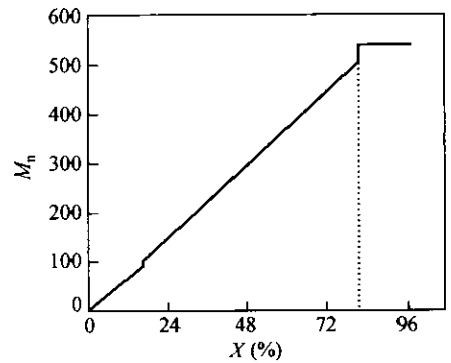


Fig. 2 The Monte Carlo simulation of M_n versus polymerization conversion

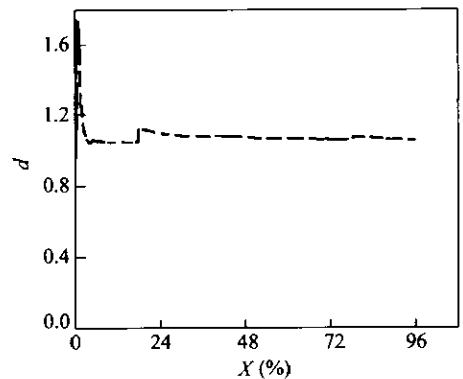


Fig. 3 The Monte Carlo simulation of $d(M_w/M_n)$ versus polymerization conversion

总之, 图 2、图 3 所记录的聚合后期突变点, 表明可以通过 MC 模拟再现 D_4 /APAEDMS 共聚具有“分子量突变”这一有别于纯粹定义上的连锁聚合机理^[10]的聚合行为。MC 模拟表明 D_4 /APAEDMS 本体共聚主要表现为活性阴离子聚合机理的特征, 但同时伴有“分子量突变”这一逐步聚合机理行为, 是一伴有逐步聚合特征的阴离子连锁反应机理。

图 4 为聚合过程分子量分布-转化率关系曲线图。从图 4 可知, 共聚反应体系的分子量分布可以分为两部分, 单体、低聚合度的活性链组成其中之一, 另一部分为具有较高聚合度的活性链。在反应前期, 即较低转化率下, 聚合体系主要由上面所说的第一部分组成, 当然高分子量的活性链也有一部分, 聚合反应后期, 则以后面部分占大多数。

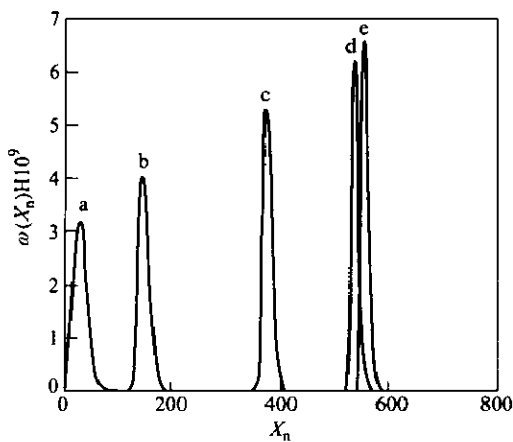


Fig. 4 The Monte Carlo simulation of weight fraction distributions versus polymerization degree

Conversion: a) 5%, b) 20%, c) 50%, d) 80%, e) 90%.

这表明在聚合反应前期,聚合体系的分子量分布并未定型,与自由基聚合反应前期聚合体系分子量分布已基本定型不同^[11].从图4还可发现,随聚合反应的进行,不仅分子量分布-聚合度曲线中分布函数峰值平台向聚合度高的一边移动,并且分布曲线与横坐标组成的图形高度越来越高,两边面积反而递减,这种曲线形式趋近泊松分布.从图4还可以发现,其中的曲线4与曲线5形状基本一致,只是峰值大小略有不同,而这两曲线对应的转化率相差近10%,结合图2、图3,我们所研究体系共聚反应分子量存在一突变点(约80%),本文MC模拟结果也证实了前面的结论.总之,MC模拟的分子量分布变化表明, $D_4/APAEDMS$ 本体共聚最终可以得到分子量分布窄的高分子.

REFERENCES

- 1 Grubb W T, Robert C O. *J Polymer Science: Part C*, 1955, 55(6): 1408 ~ 1411
- 2 Cazacu M, Marcu M, Vlad A. *European Polymer Journal*, 1999, 35: 1629 ~ 1635
- 3 Luo Z H(罗正鸿), Zhan X L(詹晓力), Chen F Q(陈丰秋), Yang Y R(阳永荣). *Chemical Reaction Engineering and Technology(化学反应工程与工艺)*, 2002, 18(1): 58 ~ 65
- 4 Luo Z H(罗正鸿), Zhan X L(詹晓力), Chen F Q(陈丰秋), Yang Y R(阳永荣). *Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报)*, 2003, 54(1): 131 ~ 134
- 5 Gillespie D T. *J Phys Chem*, 1977, 81(25): 2340 ~ 2361
- 6 He J P, Zhang H D, Chen J M, Yang Y L. *Macromolecules*, 1997, 30: 8010 ~ 8018
- 7 Lu J M(陆建明), Sun M(孙猛), Yang Y L(杨玉良). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1994, 12(5): 565 ~ 572
- 8 Platkowski K, Reichert K H. *Polymer*, 1999, 40: 1057 ~ 1066
- 9 Smoluchowski M Z. *Physics Chemistry*, 1918, 92(1): 129 ~ 135
- 10 Pan Z R(潘祖仁). *Polymer Chemistry(高分子化学)*. The Second Edition(第二版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 18 ~ 34
- 11 Pan Z R(潘祖仁). *Polymer Chemistry(高分子化学)*. The Second Edition(第二版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 44 ~ 65

MONTE CARLO SIMULATION OF POLYMERIZATION DEGREE EVOLUTION IN
COPOLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE WITH
N- β -AMINOETHYL- γ -AMINOPROPYLMETHYLDIMETHYOXYLANE

LUO Zhenghong, LI Jun

(Department of Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

ZHAN Xiaoli, CHEN Fengqiu, YANG Yongrong

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Monte Carlo method has been firstly applied to the bulk ring-opening copolymerization kinetics of octamethylcyclotetrasiloxane (D_4) with *N*- β -aminoethyl- γ -aminopropylmethyldimethoxy silane (APAEDMS). A new computational model was established to simulate the copolymerization kinetics based on the free volume theory, which is used to indicate diffusion influence, and chemical reaction kinetic theory. The reaction rate constants are obtained by simulating the main elemental reactions of the copolymerization. Based on the optimal rate constants, Monte Carlo simulation indicates that the copolymerization mechanism of D_4 with APAEDMS is an anionic chain-reaction mechanism with the characteristic of step polymerization.

Key words Octamethylcyclotetrasiloxane, *N*- β -Aminoethyl- γ -aminopropylmethyldimethoxy silane, Bulk ring-opening copolymerization, Kinetics, Monte Carlo simulation