

## 研究论文

D<sub>4</sub>/ APAEDMS 本体开环共聚反应机理  
及调控基元反应罗正鸿<sup>1</sup>, 曹志凯<sup>1</sup>, 詹晓力<sup>2</sup>, 陈丰秋<sup>2</sup>, 阳永荣<sup>2</sup><sup>1</sup> 厦门大学化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005; <sup>2</sup> 浙江大学化学工程系, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** Monte Carlo 方法首次用来揭示八甲基环四硅氧烷 (D<sub>4</sub>) 与 *N*-氨基乙基-氨基丙基二甲氧基硅烷 (APAEDMS) 的本体开环共聚反应机理的关键调控基元反应。基于已提出的该体系本体共聚反应机理, 并兼顾模拟精度与计算经济性, Monte Carlo 模拟模型采用自由体积理论简化扩散效应并与本征反应动力学方程耦合。其中, 本征动力学速率常数通过模拟主要共聚基元反应得到。基于优化的动力学速率常数通过模拟从分子水平上揭示: D<sub>4</sub>/ APAEDMS 本体共聚机理为一伴有逐步特征的阴离子连锁聚合。其中, 链引发及其逆反应对 D<sub>4</sub>/ APAEDMS 的本体共聚反应没有直接调控作用, 而链缩合及其逆反应是本体体系反应机理不同于纯活性阴离子聚合或逐步聚合反应机理的关键原因。

**关键词:** D<sub>4</sub>/ APAEDMS 本体开环共聚; 反应机理; Monte Carlo 模拟; 调控基元反应

中图分类号: TQ 316.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157(2005)08-1580-05

## Controlling elementary reaction of bulk ring-opening copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane with *N*-aminoethyl-aminopropylmethyldimethoxysilane

LUO Zhenghong<sup>1</sup>, CAO Zhikai<sup>1</sup>, ZHAN Xiaoli<sup>2</sup>, CHEN Fengqiu<sup>2</sup>, YANG Yongrong<sup>2</sup><sup>1</sup> Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

**Abstract:** The bulk ring-opening copolymerization mechanism of octamethylcyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>) with *N*-aminoethyl-aminopropylmethyldimethoxysilane (APAEDMS) and its key controlling elementary reactions were firstly investigated and demonstrated by means of the Monte Carlo method in this paper. With consideration of the cost of computation as well as the precision of simulated results, a new computational model was developed to simulate the reaction system based on the free volume theory and the chemical reaction kinetic theory. The intrinsic reaction rate constants were obtained by simulating the main elementary reactions of copolymerization. This paper indicates from microscopic level: (1) The bulk copolymerization mechanism of D<sub>4</sub> with APAEDMS is an anion chain-reaction mechanism with the characteristics of the step polymerization. (2) The chain-condensation reaction and its reversible reaction are the key controlling elementary reactions of the copolymerization mechanism for the studied system, while the chain initiation elementary reactions are not the key controlling elementary reactions of the copolymerization mechanism for the studied system.

**Key words:** bulk ring-opening copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane with *N*-aminoethyl-aminopropylmethyldimethoxysilane; reaction mechanism; Monte Carlo simulation; controlling elementary reactions

2004-07-21 收到初稿, 2005-01-18 收到修改稿。

联系人及第一作者: 罗正鸿 (1973—), 男, 博士。

Received date: 2004-07-21.

Corresponding author: Dr. LUO Zhenghong. E-mail: luozh@xmu.edu.cn

引 言

以硅氧键为骨架的有机硅聚合物是特种高分子材料<sup>[1]</sup>. 具有不同功能的有机硅聚合物多通过 D<sub>4</sub> 与功能性有机硅单体进行开环共聚来实现, 其中 D<sub>4</sub> 与 APAEDMS 的本体开环共聚为典型代表.

D<sub>4</sub> 开环均聚合过程的报道较多<sup>[2,3]</sup>, 但 D<sub>4</sub> 与功能性有机硅单体的本体开环共聚规律, 在聚合反应机理及动力学研究上至今未见系统的研究报道. 作者<sup>[4-6]</sup>通过实验研究了 D<sub>4</sub>/APAEDMS 的本体共聚机理及其动力学行为. 因实验所能揭示的分子水平上的共聚规律有限, 作者采用了 Monte Carlo 模拟方法对 D<sub>4</sub>/APAEDMS 的本体共聚过程进行了模拟研究<sup>[7]</sup>. 在前文<sup>[7]</sup>中, 作者模拟了 D<sub>4</sub>/APAEDMS 本体开环共聚过程的总活性基团浓度、重均分子量与数均分子量以及分子量分布系数的变化规律. 模拟结果进一步从分子水平证实了 D<sub>4</sub>/APAEDMS 共聚具有独特的反应机理 (伴有逐步特征的阴离子连锁聚合机理). 然而, 该独特反应机理形成的原因是什么, 该反应机理的调控基元反应是哪一步或哪几步, 目前还未知. 而反应机理的调控基元反应步的确定对于深入、全面了解相应聚合反应机理, 由此指导工业生产调控至关重要.

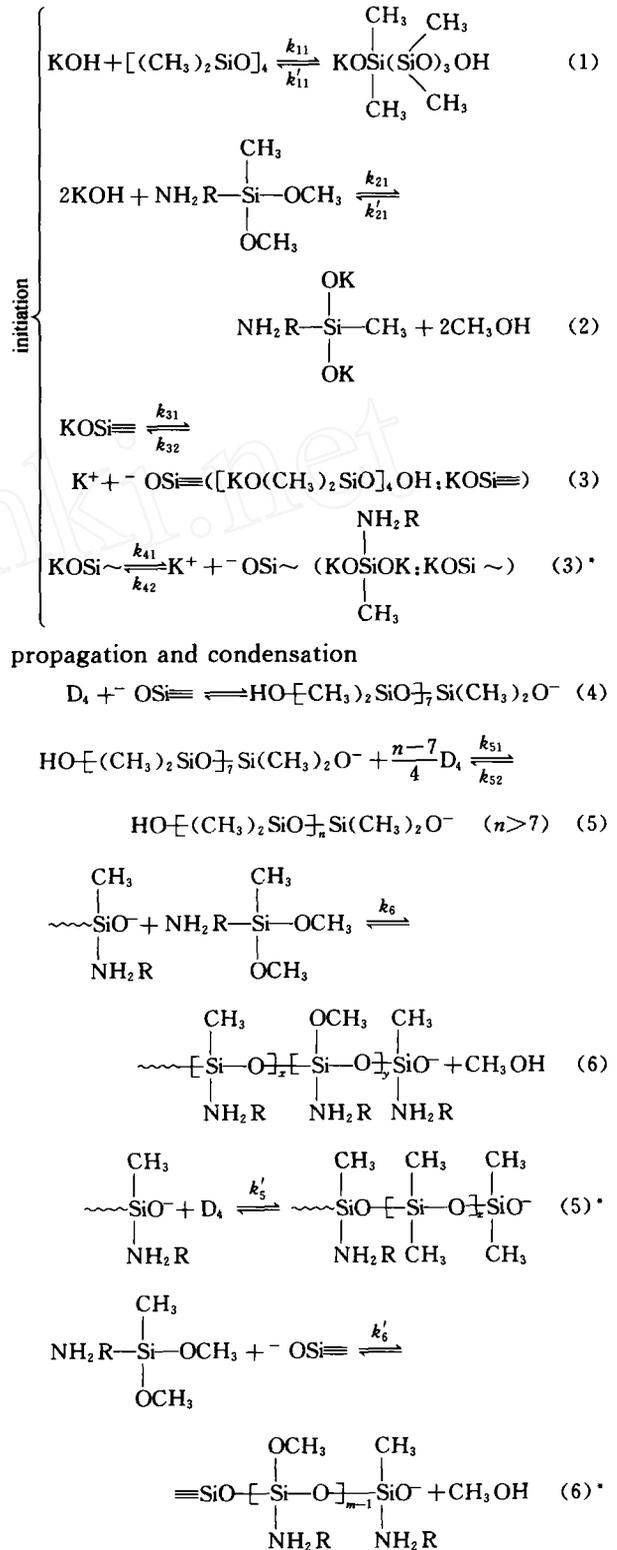
本文结合作者已有的研究基础<sup>[4-7]</sup>, 采用文献<sup>[7]</sup>建立的 D<sub>4</sub>/APAEDMS 本体开环共聚过程的 Monte Carlo 模拟模型, 应用 Monte Carlo 方法对 D<sub>4</sub>/APAEDMS 本体开环共聚机理的调控基元反应进行模拟研究, 以期得出并揭示 D<sub>4</sub>/APAEDMS 本体开环共聚反应机理的调控基元反应.

1 聚合反应机理及其 Monte Carlo 模拟模型

D<sub>4</sub>/APAEDMS 本体开环共聚机理在文献<sup>[4~6]</sup>已作报道, 并建立了 D<sub>4</sub>/APAEDMS 本体开环共聚机理的 Monte Carlo 模拟模型<sup>[7]</sup>. 在兼顾模拟精度与计算经济性基础上, 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上揭示并进一步证实了 D<sub>4</sub>/APAEDMS 本体开环共聚反应机理特征. 总之, 不管实验研究, 还是 Monte Carlo 模拟, 均得出 D<sub>4</sub>/APAEDMS 的本体开环共聚机理为一伴有部分逐步聚合特征的连锁聚

合机理.

因本文目的是揭示 D<sub>4</sub>/APAEDMS 本体开环共聚机理的调控基元反应, 这里写出共聚反应的基元反应, Monte Carlo 模拟模型及模拟过程见文献<sup>[7]</sup>.





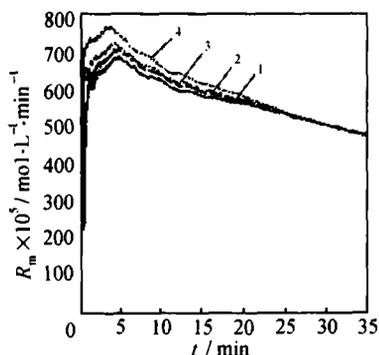


Fig 2 Monte Carlo simulation of time-dependent polymerization rates under various contrary initiation constants ( $k_{11}$ )

[The other simulation parameters are the same as those in Tab 1. The initiation constants ( $k_{11}$ ) in simulation are: 1—3, 2—1.6, 3—0.8, 4—0]

## 2.2 链增长基元反应改变对共聚反应机理的调控

分析基元反应式 (1) ~ 式 (9), 若不存在式 (7) 与式 (8), 则 D<sub>4</sub>/APAEDMS 反应机理为完全的连锁反应机理. 而单独的 D<sub>4</sub> 本体开环共聚反应机理为阴离子连锁反应机理<sup>[2,3]</sup>. 以上分析表明基元反应式 (7)、式 (8) (链缩合基元反应) 可能是 D<sub>4</sub>/APAEDMS 反应机理的调控基元反应.

参考表 1 数据, 本文选择分析链缩合基元反应式 (8) 对聚合机理的调控. 图 3、图 4 为在估算的 D<sub>4</sub> 链缩合基元反应的动力学参数的最优值附近改变  $k_8$  与  $k_8$  数值对聚合反应机理的调控效果, 这里选择“数均聚合度-转化率”曲线来表示.

图 3、图 4 表明, 在不改变其他参数数值的条件下, 缩合基元反应动力学常数增大, 突变点提早出现并且突变点后的峰值增大, 而改变缩合基元反应逆反应速率常数的效果恰与前者相反, 逆反应速率常数数值越大相当于缩合反应常数数值越小的效果. 当缩合基元反应速率常数数值等于 0 时, 不存在突变, 接近于完全阴离子活性聚合机理特征. 同样可以推断, 缩合基元反应速率常数远大于链自增长速率常数数值时, 聚合反应机理接近于逐步反应机理. 以上 Monte Carlo 模拟结果以及结果分析表明, 链缩合基元反应可对 D<sub>4</sub>/APAEDMS 本体共聚反应机理进行直接调控. 注意图 4 中曲线 1 与曲线 2 及曲线 3 与曲线 4 在“突变点”位置附近出现了部分相交情况, 这可能是所选择的速率常数数值相差不大, 同时 Monte Carlo 模拟为随机性质, 模

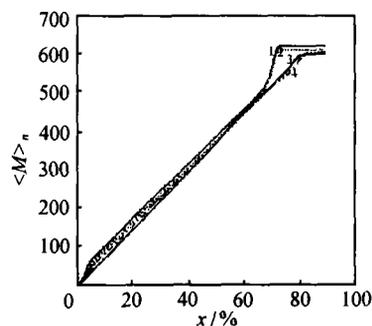


Fig 3 Monte Carlo simulation of conversion dependent average polymer degree under various initiation constants ( $k_8$ )

[The other simulation parameters are the same as those in Tab 1. The condensation constants ( $k_8$ ) in simulation are: 1—120; 2—100; 3—70; 4—60]

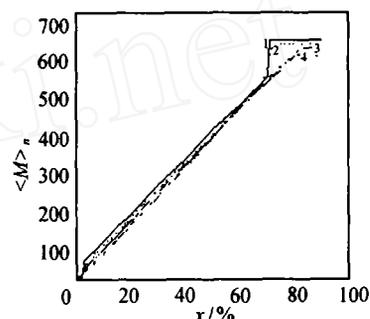


Fig 4 Monte Carlo simulation of conversion dependent average polymer degree under various contrary initiation constants ( $k_8$ )

[The other simulation parameters are the same as those in Tab 1. The condensation constants ( $k_8$ ) in simulation are: 1—0; 2—22.5; 3—45; 4—60]

拟的精度与经济性相互矛盾造成的. 但这些相交并不影响 Monte Carlo 模拟结果的机理分析.

## 3 结论

Monte Carlo 模拟揭示, 链引发基元反应及其逆反应对 D<sub>4</sub>/APAEDMS 本体开环共聚反应机理没有调控效果, 而链缩合反应及其逆反应是本研究体系反应机理不同于完全活性阴离子聚合或逐步聚合反应机理的主要原因.

## 符号说明

$k_i$  ——  $i$  基元反应的速率常数, 单位由各基元反应类型决定

MM —— 第三单体, 即终止剂

- $M_n$ ——数均聚合度  
 $R$ ——聚合速率, 单位由聚合反应类型决定  
 $T$ ——聚合反应温度, K  
 $t$ ——聚合反应时间, min  
 $x$ ——转化率, %

## 上角标

——逆反应

## 下角标

 $i$ ——对应第  $i$  基元反应 $m$ ——峰值

## References

- [1] Li Guangliang (李光亮). Organsilicone Macromolecule Chemistry (有机硅高分子化学). Beijing: Science Press, 1998
- [2] Grubb W T, Robert C O. Kinetics of the Polymerization of a cyclic dimethylsiloxane. *J. Polymer Science: Part C*, 1955, 55 (6): 1408—1411
- [3] Cazacu M, Marcu M, Vlad A. Synthesis of functional telechelid polydimethylsiloxanes by ion exchangers catalysis. *European Polymer Journal*, 1999, 35: 1629—1635
- [4] Luo Zhenghong (罗正鸿), Zhan Xiaoli (詹晓力), Chen Fengqiu (陈丰秋), Yang Yongrong (阳永荣). Copolymerization kinetics of octamethylcyclotetrasiloxane and amino-silicone monomer: ( ) Polymerization mechanism and kinetic model. *Chemical Reaction Engineering and Technology* (化学反应工程与工艺), 2002, 18 (1): 58—65
- [5] Luo Zhenghong (罗正鸿). Bulk ring-opening copolymerization of  $D_4$  with APAEDMS and its mathematic simulation: [dissertation] (学位论文). Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2003
- [6] Luo Zhenghong (罗正鸿), Zhan Xiaoli (詹晓力), Chen Fengqiu (陈丰秋), Yang Yongrong (阳永荣). Multidimension bulk-copolymerization model of octamethylcyclotetrasiloxane and amino-silicone monomer. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, 54 (1): 131—134
- [7] Luo Zhenghong (罗正鸿), Zhan Xiaoli (詹晓力), Chen Fengqiu (陈丰秋), Yang Yongrong (阳永荣). Monte Carlo simulation on bulk ring-opening copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane with  $N$ -aminoethyl-aminopropylmethyldimethoxy-silane. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, 55 (6): 991—997

## 信息与交流

## 美科学家制造出世界第一个纳米阀门

一个美国科研小组 15 日报告说, 他们制造出世界第一个纳米阀门。这个阀门可以控制分子的进出, 科学家设想将来用它向细胞内输送单个药物分子。

加州大学洛杉矶分校教授杰弗里·青克等人研制的这个纳米阀门由两部分组成。一个是人工设计的轮烷分子, 是阀门的活动开关“芯”; 另一部分是 500 纳米见方的多孔硅物质, 是阀门的固定部分, 其小孔尺寸只有几个纳米。这一成果将发表在下周出版的美国《全国科学院学报》上。

轮烷是人工设计的旋轮状物质, 近年来在纳米技术研究中获得广泛重视。加州大学洛杉矶分校研究人员设计的这种开关轮烷, 包括一个哑铃状的长链和一个能在“哑铃”两头之间来回直线移动分子环, 分子之间的电性力就可以驱动这个分子环。早先, 科学家已验证了这种轮烷能作为微电子开关使用。

研究人员将作为阀门“芯”的轮烷, 附着在多孔硅的孔口上就构成了阀门。多孔硅物质的小孔尺寸很巧妙, 既能够让分子通过, 又足以让轮烷的分子环将孔口堵住。这样, 当轮烷的分子环被电性力驱动向上运动时, 阀门就处于“开”的状态, 分子可以自由通过小孔; 而当轮烷分子环向下运动堵住了小孔, 阀门就处于“关”的状态。

青克表示, 将来可以把这种纳米阀门黏附在细胞膜上, 用光控制向细胞内部输送单个药物分子, 实现“精确治疗”。