

研究论文

D₄/APAEDMS 本体开环共聚反应 的 Monte Carlo 模拟

罗正鸿

(厦门大学化学工程系, 福建 厦门 361005)

詹晓力 陈丰秋 阳永荣

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘 要 应用 Monte Carlo 方法模拟八甲基环四硅氧烷与 *N*-β-氨基-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷(D₄/APAEDMS) 的本体开环共聚动力学. 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揭示: (1) D₄/APAEDMS 本体开环共聚存在总活性基团的“稳态”行为; (2) D₄/APAEDMS 本体开环共聚反应过程的重均分子量与数均分子量以及分子量分布系数存在“突变”特性.

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

中图分类号 TQ 316.3

文献标识码 A

文章编号 0438-1157(2004)06-0991-07

MONTE CARLO SIMULATION ON BULK RING-OPENING COPOLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE WITH *N*-β-AMINOETHYL-γ-AMINOPROPYLMETHYLDIMETHYOXYSILANE

LUO Zhenghong

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

ZHAN Xiaoli, CHEN Fengqiu and YANG Yongrong

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract Monte Carlo method was applied to bulk ring-opening copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane with *N*-β-aminoethyl-γ-aminopropylmethyldimethoxysilane. With consideration to the cost of computation as well as the precision of simulation results, a new computational model was established to simulate copolymerization system based on the free volume theory used to indicate diffusion influence and chemical reaction kinetic theory. The reaction rate constants were obtained by simulating main elemental reactions of the copolymerization. Based on the optimum rate constants, Monte Carlo simulation indicates: (1) the stationary state assumption of total amount of living groups is proved to be correct; (2) the average molecular mass and its distribution coefficient have a sudden change during the copolymerization process.

Keywords octamethylcyclotetrasiloxane, *N*-β-aminoethyl-γ-aminopropylmethyldimethoxysilane, bulk ring-opening copolymerization, kinetics, Monte Carlo simulation

引 言

D₄ 与功能性有机硅单体的开环共聚可制备丰富多彩的有机硅聚合物, 其中 D₄ 与 APAEDMS 的本体开环共聚为典型代表。

D₄ 开环均聚过程的报道较多^[1], 但 D₄ 与功能性有机硅单体的本体开环共聚合规律在聚合机理及动力学研究上至今未见有系统的研究报道。作者^[2,3] 从实验出发研究了 D₄/APAEDMS 的本体共聚机理及其动力学行为, 一定程度上了解了该共聚过程的动力学特征。但是, 上述^[2,3] 研究所得到的共聚过程的微观动力学特征、分子特性信息有限。有必要采用 Monte Carlo (MC) 方法进一步从分子水平模拟 D₄/APAEDMS 本体共聚动力学特征。

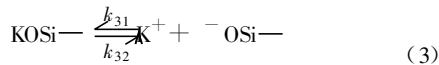
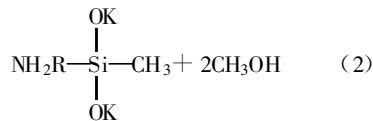
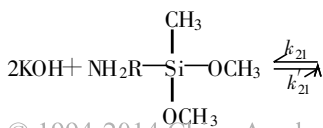
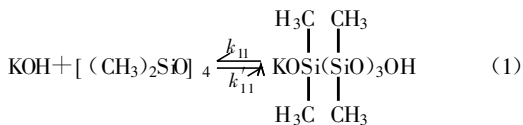
MC 方法用于聚合反应动力学模拟已有很长时间。动力学方面的 MC 模拟主要基于 Gillespie^[4] 提出的对耦合反应体系主导方程的模拟方法。高分子聚合动力学研究此前主要集中在缩聚反应与自由基聚合反应方面。如自由基聚合反应方面, 张红东、童伟达、杨玉良等^[5] 改进了 MC 方法, 提出了“偏倚抽样法”解决聚合各反应的“过抽样”与“欠抽样”问题, 何军坡等^[6] 成功应用 MC 方法研究了活性自由基聚合动力学和链长分布。

本文结合作者已有的研究基础^[2,3] 建立了 D₄/APAEDMS 本体开环共聚反应的 MC 模拟模型, 基于所建立的 MC 模型, 优化得到一系列的本征速率常数, 并对 D₄/APAEDMS 本体开环共聚过程动力学特征进行分析与讨论。

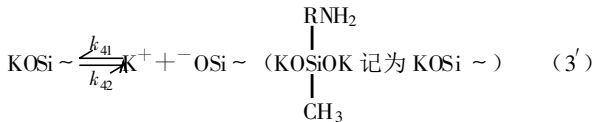
1 聚合反应机理^[2,3]

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。根据作者的实验研究及文献报道^[2,3], D₄/APAEDMS 本体开环共聚反应的基元反应假定如下

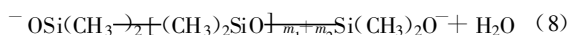
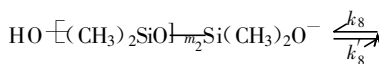
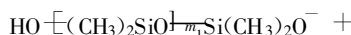
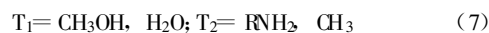
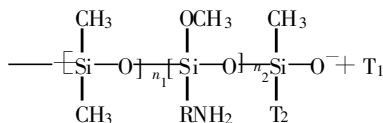
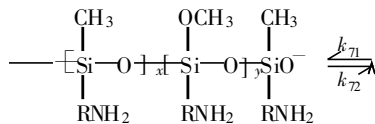
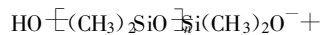
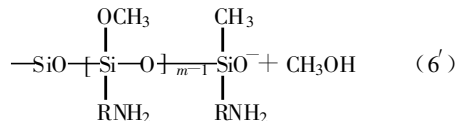
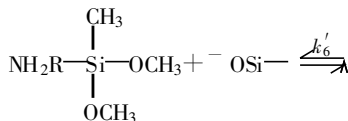
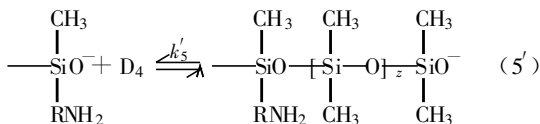
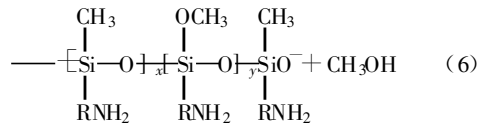
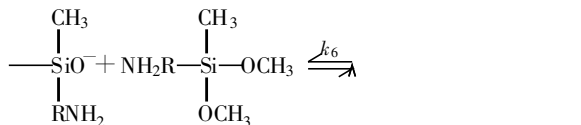
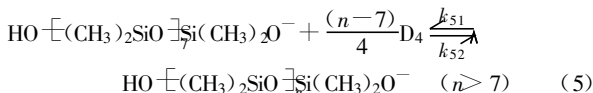
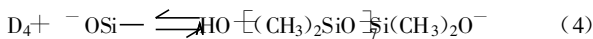
链引发反应



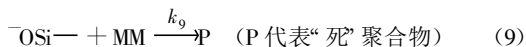
(KO[(CH₃)₂SiO]₄OH 记为 KOSi⁻)



链增长与缩合反应



链终止反应



式中 x 、 y 、 n 、 n_1 、 n_2 、 m_1 、 m_2 均为正整数; 式 (1)~式 (9) 中 NH_2R 指代 N - β -氨基- γ -氨基丙基取代基; 在不存在第 3 单体情况下不存在链终止反应 [式 (9)]。

基元反应式 (1)~式 (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及交互缩合 [式 (7) 和式 (8)], 而这些缩合表现出明显的逐步聚合特征。

2 模型与模拟

本文研究体系为本体聚合, 在聚合过程中伴有明显的扩散效应, 作者的系列论文之一^[3] 已就扩散效应进行了简化处理, 将自由体积理论应用于动力学仿真中。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。

对扩散控制贡献项的求解按式 (11) 进行^[3]

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

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 [式 (12)]^[3]。

$$D_{\text{mon}} = D_0 \exp \left\{ \frac{-\gamma(\omega_1 V_1^* + \omega_2 \xi V_2^*)}{V_{\text{FH}}} \right\} \quad (12)$$

式 (10)~式 (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。

D₄/APAEDMS 本体共聚动力学 MC 模拟算法的基础是 Gillespie^[4] 提出的耦合反应动力学 MC 模拟算法和童伟达、何军坡^[5,6] 等对其在分子化学动力学研究中的一些改进。

在均匀微观反应体系中, 式 (13) 表达了第 μ 反应的速率。

$$P_2(\mu, t) = \frac{c_{\mu} h_{\mu}}{\sum_{i=1}^M c_i h_i} \quad (13)$$

式中 $P_2(\mu, t)$ 表示反应时间 t 、基元反应 μ 的反应概率, c_{μ} 指基元反应 μ 的 MC 动力学系数,

h_{μ} 指 t 时 μ 反应的有关反应物分子数, M 指总的反应物种数。

通过式 (14) 产生 MC 模拟的时间间隔 τ 。式 (14) 表示由一在区间 (0, 1) 随机分布的随机数 r_1 直接抽样, 此反应时间间隔为真实反应时间间隔。

$$\tau = \frac{1}{\sum_{i=1}^M c_i h_i} \ln(1/r_1) \quad (14)$$

借助随机数 r_2 及式 (14) 确定某个时间开始时 τ 时间间隔内发生的具体基元反应, 由此调整各反应物种分子数, 并根据结果要求计算其他的反应特征。如此循环计算, 直至计算时间或要求的转化率符合要求为止。

$$\frac{\sum_{i=1}^M c_i h_i}{\sum_{k=1}^M c_k h_k} < r_2 \leq \frac{\sum_{i=1}^M c_i h_i}{\sum_{k=1}^M c_k h_k} \quad (15)$$

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, 甚至会出现“大概率过抽样, 小概率欠抽样”问题, 不仅影响模拟结果精度, 还影响计算的经济性。这里引入童伟达提出的“偏倚抽样”方法^[5]。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 (16) 与式 (17) 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。

$$a'_s = ca_s \quad (16)$$

$$WF = (ca_s)/a_L \quad (17)$$

每次偏倚抽样实际都是对大概率反应的 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 (18) 进行纠偏。

$$\tau' = \tau c \quad (18)$$

D₄/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 Pentium IV 1.2 GHz PC 机上运行。

MC 模拟结果与实验数据的接近程度用式 (19) 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, 其误差范围是与程序中对应的

各 k 值的调整步长.

$$error = \frac{1}{N} \sum \frac{|R_m^{Sim} - R_m^{Exp}|}{R_m^{Exp}} \quad (19)$$

3 结果与讨论

3.1 基元反应速率常数的估算

首先估算了主要基元反应的本征动力学常数. MC 模拟得到的最优微观动力学反应速率常数见表 1, 聚合反应转化率对时间关系见图 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

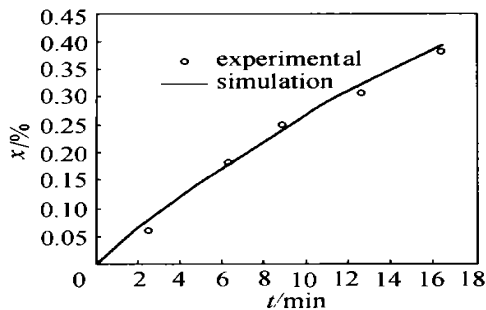


Fig 1 Comparison between experimental and Monte Carlo simulation data of conversion vs polymerization time

[$T=403\text{ K}$, [D_4]₀: [APAEDMS]₀ = 10:1 (mass)]

表 1 得到 D_4 / APAEDMS 本体开环共聚反应速率常数. 从表 1 数据可以得出:

- (1) 从反应速率常数来看, D_4 反应活性远大于 APAEDMS;
- (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, 并且缩合反应速率常数很大;
- (3) k_8 、 k'_8 代表的是两可逆反应, 类似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;
- (4) 在不存在第 3 单体 MM 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.

由于只估算本征动力学参数, 所用到的实验数

据转化率原则上不超过临界点; 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 总活性基团浓度变化规律

基于传统化工研究方法在处理 D_4 / APAEDMS 共聚动力学时常采用活性基团“稳态”假定^[2], 3.1 节及文献 [2, 3] 已确定 D_4 / APAEDMS 共聚为非传统的连锁聚合机理, 此种机理的共聚总活性基团的变化规律可通过 MC 模拟得到, 模拟采用表 1 的优化速率常数 ($T=403\text{ K}$).

图 2 为总活性基团浓度在聚合过程的涨落行为.

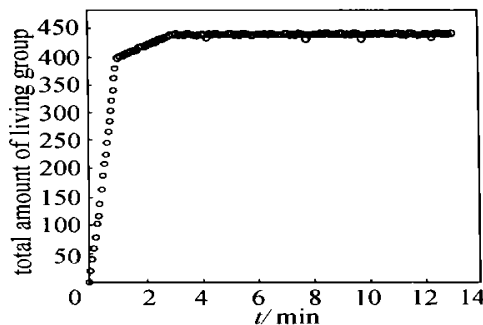


Fig 2 Simulation of total amount of living group vs polymerization time

图 2 表明, 在约 1 min 内总活性中心数目便基本趋于较缓慢的变化中, 再经过约 3 min 总活性中心基本保持恒定. 与高分子化学中的“活性基稳态”^[7] 观点基本一致. 之所以“基本”一致, 是在图 2 中达到“稳态”所经历的时间较长 (约 4 min); 其次, 在达到“稳态”时, 过程存在两种变化. 出现上述变化可能原因: (1) 两单体的引发速率相差较大; (2) 存在 3.1 节分析的活性基团的快引发、无终止共聚机理, 链引发达到动态平衡即进入活性基团“稳态”. 进入稳定时间有几分钟的原因是, 即使是快引发, 本征引发反应速率仍有限.

为验证以上两种“变化”, 进行 D_4 本体均聚的 MC 模拟, 模拟所采用的动力学参数数值同表 1, 但令 $k_{21} = k'_{21} = 0$, 同时 APAEDMS 单体的初始分子数也取为 0. 模拟结果见图 3.

图 3 与图 2 相比, 曲线变化的前期大不一样, 后期基本一致, 即几分钟后活性基浓度达到稳态. 这表明以上分析是正确的.

为进一步验证对上述总活性基团“稳态”产生原因的分析, 进行相应地加入第 3 单体的共聚反应 MC 模拟. 假定第 3 单体在反应模拟约 10 min 左右

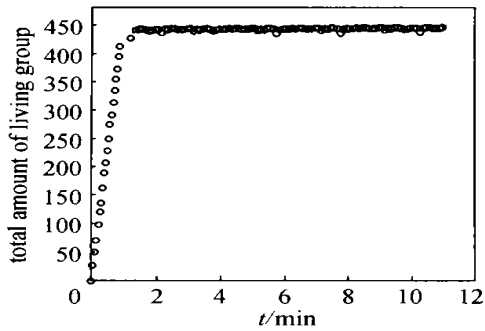


Fig 3 Simulation of total amount of living group vs polymerization time

加入, MC 模拟过程中加入第 3 单体 MM 分子数设定为 D_4 初始分子数的 $1/200000$.

图 4 为记录的活性基团浓度涨落行为. 从图 4 可以看出, 加入第 3 单体后, 活性基团数目明显减少, 几分钟后又在新基准下达到“稳态”. 相对引发反应而言, 活性基团下降速率有限, 最终活性基团并没有完全消失, 原因是第 3 单体加入数量有限造成的. 同时在新基准下又恢复“稳态”, 说明所提出的引发反应可逆是正确的. 从图 4 还可看出, 活性基数目的下降及重新恢复“稳态”过程并不像引发阶段呈现两种变化特性, 这说明活性链出现了交叉增长现象.

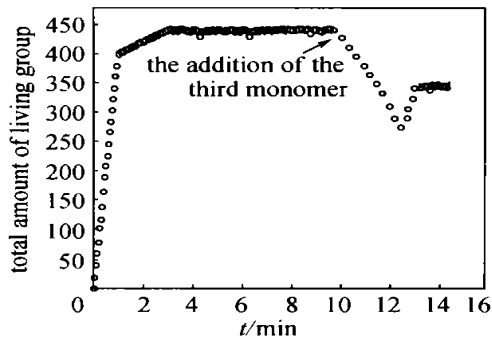


Fig 4 Simulation of total amount of living group vs polymerization time ($k_g = 0.2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

3.3 聚合动力学的变化规律

MC 模拟条件及参数取值同 3.1 节. 动力学的 MC 模拟结果如图 5~图 8. 其中图 5 为聚合速率-时间变化关系, 图 6~图 8 分别为数均聚合度-时间、重均聚合度-时间、分子量分布的多分散指数-时间关系曲线图.

图 5 表明, 反应初期聚合速率很快, 至一定聚合时间聚合速率减少, 即聚合反应速率-时间曲线存在一个峰值. 结合图 2 可发现峰值出现的位置伴随的是引发反应的结束, 这表明聚合过程反应速率

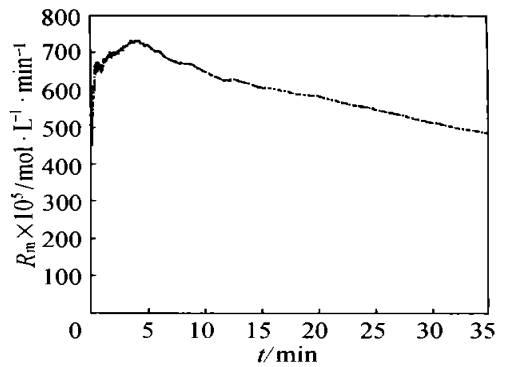


Fig 5 Monte Carlo simulation of polymerization rate vs polymerization time

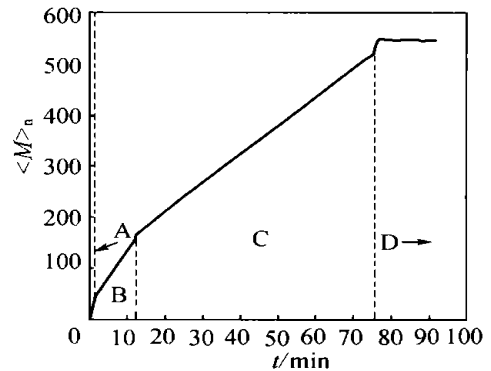


Fig 6 Monte Carlo simulation of $\langle M \rangle_n$ vs polymerization time

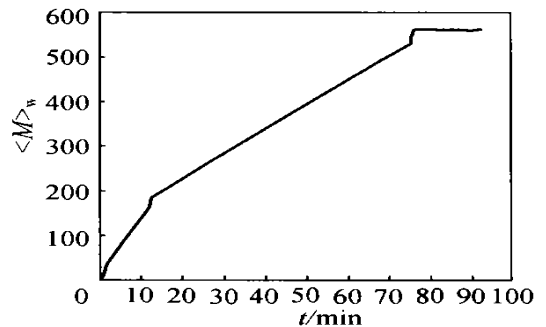


Fig 7 Monte Carlo simulation of $\langle M \rangle_w$ vs polymerization time

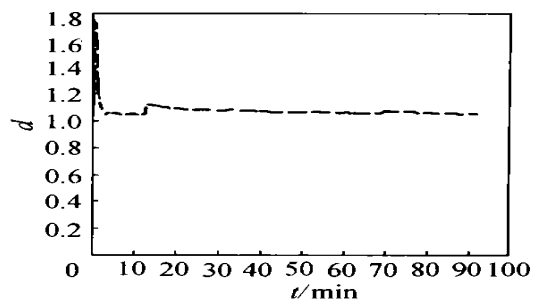


Fig 8 Monte Carlo simulation of $d (\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n)$ vs polymerization time

峰值主要与链引发速率有关, 峰值过后反应速率随时间的下降则主要与链增长反应有关.

从图6及图7可知, 数均聚合度或重均聚合度随聚合反应时间的变化趋势基本一致, 均是先随时间增加而递增, 反应到一定程度后, 聚合度变化趋于平缓甚至不变. 该程度应对应单体完全消耗时, 同时活性长链物之间的缩合反应由于扩散效应及可逆性在短时间内表现不明显.

从图6和图7还发现, 按分子微观变化行为可把图6及图7中整个聚合度-时间曲线分为4个阶段, 如图6中标注的A、B、C、D所示. 聚合处于A、B及C阶段, 聚合度均随反应时间递增, 但A、B以及B、C之间均含拐点, 表现出弱“波”特点. 结合图2可发现A与B间断出现的位置在D₄单体引发反应结束左右, 此时聚合物分子量分布指数数值接近1.8(图8), 这表明所组成共聚体系的各“成分”的平均分子量相差较大. 出现高分布指数是因为两单体引发速率不同, APAEDMS刚引发结束, 而D₄已发生了一定程度的链增长. 同A与B之间“间断”相比, B与C之间“间断”要小些, 这个特性也可以从图8中看出, 此时对应的分布指数-时间曲线也出现了一弱峰值, 但数值为1.2左右. 结合图2, 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, 原则上偶然的误差可以通过增大抽样量来消除, 当然这是以牺牲计算的经济性为代价. 图6中C与D之间“间断”, 应改为“拐点”更合适些, 这个“拐点”的出现表明聚合度发生了突变, 即链增长由大量长链活性物之间的缩合造成. 以上表现在图8中也有一个几乎可以忽略的“峰”. 就图8而言, 除以上的“峰值”分析外, 可以发现聚合反应后期, 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, 但整个分布指数-时间曲线出现3个峰值, 这一点与活性聚合不一样⁷⁾.

4 结 论

(1) 应用Monte Carlo模拟研究D₄/APAEDMS本

体开环共聚动力学行为. 通过MC模拟进一步证实了D₄/APAEDMS共聚机理为一伴有逐步特征的阴离子连锁聚合机理.

(2) D₄/APAEDMS本体开环共聚也存在总活性基团的“稳态”行为, 但这“稳态”是由引发反应可逆性及无终止反应机理所造成的, 并非活性基团生成与消耗二者动态平衡的结果; 同时, 共聚反应过程的重均分子量与数均分子量以及分子量分布系数存在“突变”特性.

符 号 说 明

- D_{mon} ——单体质心扩散系数
 - D_0 ——前置因子
 - d ——分子量分布的多分散指数
 - k ——速率常数
 - M ——总基元反应数
 - MM——第三单体, 即终止剂
 - $\langle M \rangle_n$ ——数均聚合度
 - $\langle M \rangle_w$ ——重均聚合度
 - N ——总实验点数
 - P_2 ——反应概率
 - R_m ——可以是转化率、反应速率, 对聚合反应而言, 还可以是分子量、分子量分布等, 本文采用转化率
 - r_1, r_2 ——(0, 1)间的随机数
 - T ——聚合反应温度, K
 - t ——聚合反应时间, min
 - V_{FH} ——混合物系自由体积
 - V^* ——跃迁单元特征自由体积
 - v ——基元反应种类
 - x ——转化率, %
 - μ ——基元反应种类
 - ξ ——溶剂跃迁单元与聚合物跃迁单元自由体积比
 - τ ——时间间隔, s
 - ω ——质量分数
- 上角标
- Exp——实验值
 - Sim——模拟值
 - '——逆反应
- 下角标
- A——单体 D₄
 - B——单体 APAEDMS
 - c——本征反应项
 - d——扩散控制项
 - 0——初始

References

- 1 Cazacu M, Marcu M, Vlad A. Synthesis of Functional Telechelid Polydimethylsiloxanes by Ion-exchangers Catalysis. *European Polymer Journal*, 1999, 35: 1629-1635
- 2 Luo Zhenghong (罗正鸿). Bulk Ring-opening Copolymerization of D₄ with APAEDMS and Its Mathematic Simulation; [dissertation] (学位论文). Hangzhou: Zhejiang University, 2003
- 3 Luo Zhenghong (罗正鸿), Zhan Xiaoli (詹晓力), Chen Fengjiu (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
- 4 Gillespie D T. Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reaction. *J. Phys. Chem.*, 1977, 81 (25): 2340-2361
- 5 Yang Y L, Zhang H D. Monte Carlo Method on Macromolecules Science (高分子科学中的 Monte Carlo 模拟). Shanghai: Fudan University Press, 1992
- 6 He J P, Zhang H D, Chen J M, Yang Y L. Monte Carlo Simulation of Kinetics and Chain Length Distributions in Living Free-radical Polymerization. *Macromolecules*, 1997, 30: 8010-8018
- 7 Pan Zuren (潘祖仁). *Macromolecule Chem.* (高分子化学). Beijing: Chemical Industry Press, 1997

信息与交流

中国矿产资源紧缺

能保证 2020 年需求的只有 6 种

从中国矿业联合会获悉,近年来中国矿产资源紧缺矛盾日益突出,石油、煤炭、铜、铁、锰、铬储量持续下降,缺口及短缺进一步加大,中国 45 种主要矿山的现有储量,能保证 2010 年需求的只有 24 种,能保证 2020 年需求的只有 6 种。

据国土资源部官员透露,加大矿产资源的勘探力度,力争发现和掌握更多的重要矿产储量,已受到中国政府的高度重视。中国已经制定政策,吸引更多的社会资本和外资投入到矿产资源的勘探与开采中。1998 年以来,不仅国家财政支持的地质大调查项目投入增加,社会的商业性投入也持续增长,已超过了政府财政投入。外商投资中国矿产勘探的有效项目已有 41 个,中国矿产资源勘查长期徘徊的被动局面被一举打破。自中国积极发展商业性矿产勘查以来,已累计新发现矿产地 421 个,获得了一大批铜、铅、锌、优质锰、铝土矿、锡、钨、金、银、铀、钾盐等新的资源量,特别是在西南地区的金沙江、澜沧江和怒江沿江地带,在天山东部和雅鲁藏布江沿线等西部重要成矿区带,新发现一批大、中型铜多金属矿产。河南西部和辽宁青城子等中东部老矿山外围找矿也取得了重大勘探成果。以企业为主体的商业性地质勘探工作,如青海锡铁山铅锌矿、云南会泽铅锌矿、福建紫金山金矿等大型矿山探明储量得到了大幅度增长。

此间矿业专家表示,与国民经济高速发展的要求相比,中国矿产资源勘查有效投入仍严重不足,勘探工作量逐年下降,规范的矿业市场亟待培育。据悉,为进一步推动商业性矿产勘查的大发展,中国第一届探矿者年会今年 6 月将在北京举行。这是新中国成立以来,中国探矿者的首次全国范围的大聚会。期间,与探矿有关的各界人士,将就商业性矿产勘查运作中的热点问题进行专题研讨,对中国矿产勘查由公益性向商业性转变,以及探矿权的市场化建设进行探索,并为地矿行业的体制改革提供建议。

(摘自“中国化工信息网”)