

自由基引发的凝胶化反应的 Monte Carlo 模拟*

徐建宽 何明霞** 何志敏

(天津大学化学工程研究所 天津 300072)

摘 要 基于自由基凝胶化反应的基本原理,在一个具有周期性边界条件的二维网络上,利用动态 Monte Carlo 方法模拟了聚合物凝胶的自由基凝胶化反应,得到了凝胶的具体结构,研究了总单体浓度(单体浓度和交联剂浓度之和)对凝胶的分形结构和孔径分布的影响.模拟中首次考虑了聚合后单体的运动对凝胶结构的影响.结果表明:考虑聚合后单体的运动,可使所得凝胶网络的分形维数和凝胶化所需的最低浓度均显著小于动力学凝胶化模型和 DLA 模型的相应值.用移动气泡法得到了凝胶网络的孔径分布,发现凝胶网络中大孔所占百分率明显多于随机纤维网络模型.

关键词 凝胶化反应,动态 Monte Carlo 模拟,分形,孔径分布

凝胶被广泛地应用于排阻色谱、电泳、药物控制释放、酶固定化等领域,其中凝胶结构是影响其应用的重要因素.前人在研究凝胶的应用时,采用的凝胶网络模型主要有随机纤维模型^[1]、随机网络模型^[2]和有效介质模型^[3]等.虽然这些模型取得了一定的成功,但由于都没有考虑凝胶结构的非均匀性,必然使它们偏离凝胶的实际结构,不能得到准确的结果.

凝胶的结构取决于其反应机理.从凝胶化反应的基本原理出发,可利用凝胶化模型建立凝胶网络,从而研究影响凝胶结构的因素^[1].经典的凝胶化模型是 Flory 和 Stockmayer 提出的基于平均场假设的模型(FS 模型)^[5,7],虽可用于预测凝胶化点和高分子尺寸分布,但由于采用了平均场假设,不能研究凝胶结构的非均匀性.近年来,基于渗流模型^[8,10]、增长模型、DLA 模型和动力学凝胶化模型^[11,12]等凝胶化模型,并采用动态 Monte Carlo 模拟的方法被广泛地用来研究凝胶化反应.这些模型虽然不包含平均场假设,但由于没有考虑聚合后单体(高分子链中的单体)的运动,因此有相当大的局限,既不能得到凝胶的具体结构,也无法考虑浓度对凝胶化反应和凝胶结构的影响.

本文在前人研究的基础上,采用类似于 Kink-Jump 模型^[13]的方式来模拟聚合后单体的运动,即当满足一定条件时,单体可从其所在网点跳跃到一个相邻网点,从而首次考虑了聚合后单

体的运动对凝胶化反应和凝胶结构的影响,同时考虑了总单体浓度对凝胶分形结构和孔径分布的影响.

1 模拟方法

本文中,在一个具有周期性边界条件的二维网络上进行凝胶化反应的动态 Monte Carlo 模拟,该网络由 128×128 网点组成.单体和交联剂按各自的体积分数被随机地放在网点上.交联度(交联剂浓度/单体浓度)固定为 20%,单体浓度分别为 10%、15%、20%、30% 和 40%,因此相应的总单体浓度(单体浓度与交联剂浓度之和)分别为 12%、18%、24%、36% 和 48%.

1.1 单体和交联剂模型

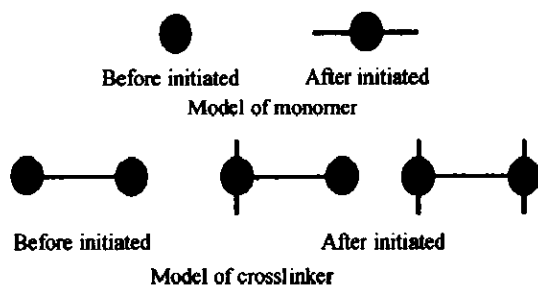


Fig. 1 Models of monomer and crosslinker

体和交联剂模型如图 1 所示.单体占有一个网点,被引发后具有两个自由基,可以和两个相邻的单体聚合.交联剂由两个位于相邻网点单体组成,且这两个单体已被化学键联结在一起.交联

剂的每个单体还可被分别引发出两个自由基,而后可与两个相邻的单体聚合。

1.2 模拟过程

自由基凝胶化反应的动态 Monte Carlo 模拟由初始化、聚合和终止三部分组成。模拟的第一步是初始化,即把单体和交联剂按设定的分率随机的放置在网点上,并将它们按设定的分率引发。模拟的第二步是聚合,由众多循环组成,每个循环都包括三步,1. 随机地选择一个单体;2. 按照运动准则判断它是否可以运动;3. 按聚合准则判断它是否可与相邻的单体进行聚合。当单体转化率大于 97% 后,可认为单体和交联剂已基本反应完全,因此终止模拟。

1.3 运动准则

聚合的每个循环中,首先随机地选择一个单体,而后随机地选择该单体所占网点的的一个相邻网点,把它作为将要跳跃到的位置,如满足运动准

则,则单体跳跃到该点,否则停留在原处。运动准则包括键长限制和位阻限制。即两个联结在一起的单体距离的平方不大于 2(两个相邻网点的距离为 1);单体运动到的下一个网点应没被其它单体占据。

1.4 聚合准则

当指定单体运动到所指定的网点后,检查该网点的相邻网点是否存在单体。如相邻网点存在单体,则选择其中的一个准备和指定单体进行聚合。如两个单体均不饱和(含有不饱和键或自由基),且至少具有一个自由基,则两个单体发生聚合。聚合后引发没有自由基的单体。

2 结果与讨论

由动态 Monte Carlo 模拟得到的凝胶结构如图 2 所示,图中 C_T 表示总单体浓度。

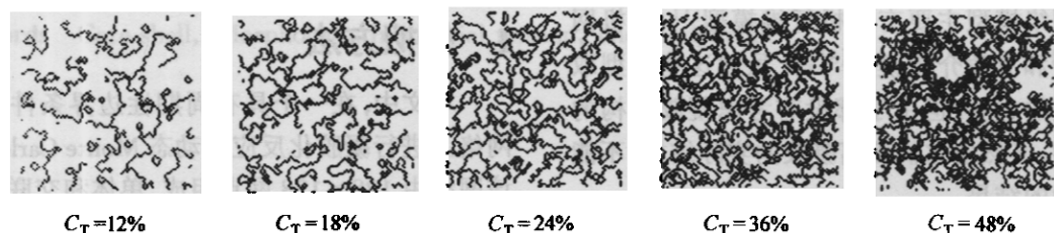


Fig. 2 Structure of simulated gels

由图 2 可见,凝胶中含有直径很大的孔,这说明凝胶的结构存在较强的非均匀性,并且随总单体浓度的增大,凝胶结构的非均匀性增强。当交联度为 20% 时,可以产生凝胶网络的最低浓度在 12% 以下,远小于渗流理论得到的临界浓度。

凝胶化反应模拟完成后,为了定量地表征所得凝胶的分形结构和孔径分布,计算了所得凝胶的分形维数和微分孔径分布。

2.1 凝胶网络的分形结构

凝胶网络是一个无序的非均相介质,在大尺度范围可认为是均匀介质,而在小尺度范围内表现出明显的分形结构特征^[13],可用分形维数来表示凝胶结构的这种结构特性。分形维数是一个反映物系结构无序性程度的量,物系的无序性越强,其分形维数越大。对凝胶网络而言,分形维数表示其凝胶纤维的弯曲程度,分形维数越小,其纤维越直。分形维数可由粒子距离分布函数 $C(l)$ (Particle Pair distribution function) 得到。 $C(l)$ 的定

义为,如在 $l=0$ 处有一粒子则在距离为 l 处也有一粒子的概率^[11],即:

$$C(l) = \frac{\sum_{i=1}^N n_m(l)}{N n_0(l)} \quad (1)$$

其中 $n_m(l)$ 是与取样点距离为 l 且存在单体的网点数目, $n_0(l)$ 是与取样点距离为 l 的网点数目, N 为取样次数。粒子距离分布函数和分形维数的关系为^[11]:

$$C(l) \propto \begin{cases} 1 & l = 1 \\ l^{-(2-D_f)} & l < L_{COR} \\ C_T & l > L_{COR} \end{cases} \quad (2)$$

其中为 D_f 分形维数, L_{COR} 为相关长度,表示无序范围的大小。

本文中,采用完全取样法得到粒子距离分布函数。总单体浓度对粒子距离分布函数的影响见图 3。其中,虚线和粒子距离分布函数的交点的横坐标为相关长度。由图 3 可见,相关长度随单体浓

度的增大而减小,说明凝胶的无序范围随总单体浓度的增大而减小.

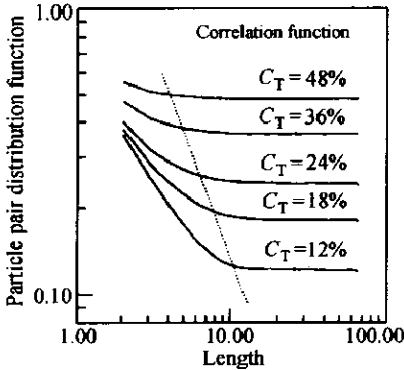


Fig. 3 Effect of total concentration on particle pair distribution function

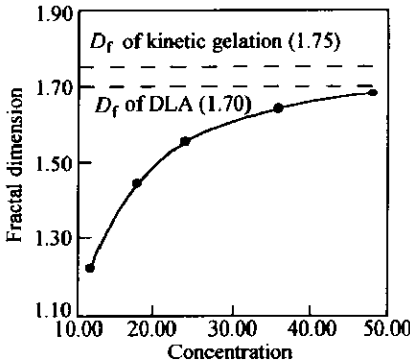


Fig. 4 Effect of total concentration on fractal dimension

利用粒子距离分布函数,可得凝胶的分形维数.总单体浓度对凝胶分形维数的影响如图4所示.由图4可见,凝胶的分形维数随总单体浓度的增加而增大,说明随总单体浓度的增加,凝胶结构的无序程度加强,其凝胶纤维的弯曲程度加强,逐渐由较直的凝胶纤维过渡到较弯曲的凝胶纤维.与DLA模型及动力学凝胶化模型相比,单体运动对凝胶网络的分布维数的影响较大,尤其当总单体浓度较低时.当总单体浓度为12%时,凝胶网络的分形维数为1.12,远小于DLA模型的分形维数(1.70)和动力学凝胶化模型的分形维数(1.75);随单体浓度增大,本文所得凝胶的分形维数逐渐趋于DLA模型及动力学凝胶化模型的分形维数.这是由于聚合过程中单体在不断地运动,并在周围探寻可以进行聚合的其它单体,从而把高分子链拉直,因此其分形维数减小;当单体浓度较大时,单体的运动比较困难,不易把高分子链拉

直,因此其分形维数趋近动力学凝胶化模型和DLA模型的分形维数.

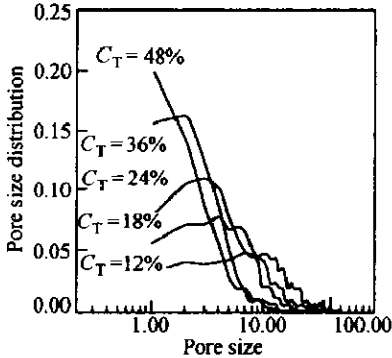


Fig. 5 Effect of total concentration on pore size distribution

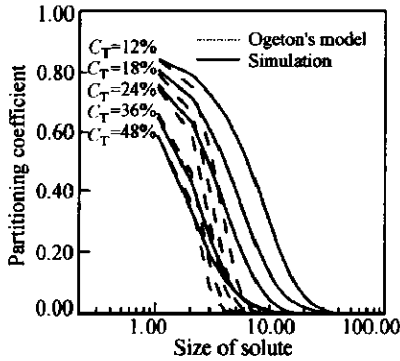


Fig. 6 Effect of total concentration on partitioning coefficient

2.2 凝胶的孔径分布和溶质分子的分配系数

凝胶的孔径分布是影响溶质分子扩散的重要参数,仅由凝胶的分形维数不足以描述凝胶的结构,因此本文采用移动气泡法^[2]得到了凝胶的微分孔径分布,即随机的选择大量未被单体占据的网点,而后把每个点视为可不断长大的气泡,并把该气泡向其可以长大的方向移动,直到它不能长大为止.由移动气泡法得到凝胶的微分孔径分布如图5所示.由图5可见,凝胶中含有直径很大的孔,说明凝胶的结构非常不均匀;而且总单体浓度越小,大孔数量越多.由微分孔径分布函数可得到溶质分子的分配系数.分配系数为平衡时凝胶中,溶质浓度和溶液中溶质浓度的比值,是关于凝胶分离性能的一个重要参数.分配系数K和微分孔径分布Dir(r)的关系为^[15]:

$$K(R) = \sum_{r>R}^{\infty} Dir(r) \times \left(1 - \frac{R}{r}\right)^2 \quad (2)$$

其中R为粒子半径,r为孔半径,K(R)为半径为

R 的粒子的分配系数. 不同总单体浓度凝胶中, 溶质分子的分配系数与其直径的关系如图 6 所示. 由图 6 可见, 考虑单体的运动后, 大粒径溶质分子的分配系数明显大于 Ogston 模型^[1], 说明考虑聚合后单体的运动, 可使凝胶中大孔的含量增多, 增加凝胶结构的非均匀性.

本文利用动态 Monte Carlo 模拟, 在一个具有周期性边界条件的二维网络上研究了聚合物凝胶的自由基凝胶化反应, 在模拟中首次考虑了聚合后单体的运动对凝胶结构的影响, 得到了凝胶网络的分形维数和孔径分布与总单体浓度的关系.

结果表明, 考虑聚合后单体的运动, 可以显著减小凝胶化的临界浓度和凝胶网络的分形维数, 使之远小于由 DLA 模型和动力学凝胶化模型得到的相应值, 并且随总单体浓度的减小, 单体运动对凝胶分形维数的影响逐渐增大. 另外, 同随机分布的纤维网络模型相比, 考虑聚合后单体的运动, 可使凝胶中大孔的含量增大, 孔径分布变宽, 从而使粒径较大的溶质分子的分配系数大于 Ogston 模型的预测值, 这说明考虑聚合后单体的运动, 可使凝胶结构的非均匀性显著加强.

REFERENCES

- 1 Ogston A G, Trans Faraday Soc, 1958, 54: 1754 ~ 1757
- 2 Netz P A and Dorfmueller T, J Chem Phys, 1995, 103(20): 9074 ~ 9082
- 3 Johnson E M, Berk D A, Jain R K and Deen W M, Biophys J, 1996, 70(2): 1017 ~ 1026
- 4 Panyukov S and Rabin Y, Macromol, 1996, 29: 7960 ~ 7965
- 5 Stockmayer W, J Chem Phys, 1943, 11: 45 ~ 55
- 6 Stockmayer W, J Chem Phys, 1943, 12: 125 ~ 131
- 7 Flory P. Principle of Polymer Chemistry. Ithaca (N. Y.): Cornell Univ Press, 1953
- 8 Leyvraz F, J Phys A, 1990, 23: 987 ~ 998
- 9 Adam M, Delisnati M, Munch J P, Physica A, 1990, 163: 85 ~ 93
- 10 Hasmy A, Jullien R. J of Non-Cryst Solids, 1995, 186: 343 ~ 348
- 11 Meakin P. Adv in Colloid & Interface Sci, 1988, 28: 248 ~ 331
- 12 Bamnolartner A. Ann Rev Phys Chem, 1984, 35: 419 ~ 435
- 13 Martin J E, Wilcoxon J P. Phys Rev A. 1989, 39: 252 ~ 258
- 14 Feder J. Fractals. New York and London: Plenum Press, 1988
- 15 Schnitzer J E, Biophys J. 1988, 54: 1065 ~ 1076

MONTE CARLO SIMULATION OF RADICAL INITIATED GELATION

XU Jiankuan, HE Mingxia, HE Zhimin

(Chemical Engineering Research Center, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The complex structure of polymer gels was studied with dynamic Monte Carlo simulation based on the principle of gelation theory in a 2D network with periodic condition. The effect of polymerized monomer's (monomers of polymer) movement on the structure of polymer gels was studied. Simulation results indicated that the threshold concentration of gelation and the fractal dimension of polymer gels could be considerably decreased compared with the kinetic gelation model and the DLA model when polymerized monomers were allowed to move, especially when the total monomer concentration is low. The pore size distribution was acquired by moving bubble method. It was found that the ratio of big pores in our gel network was higher than that based on the Ogston's model. That indicates the simulated gels was of great inhomogeneity.

Key words Gelation, Dynamic Monte Carlo simulation, Fractal dimension, Pore size distribution