

不等活性缩聚反应动力学及其分子量分布的 Monte Carlo 模拟^{*}

陆建明 孙 猛 杨玉良^{**}

(复旦大学 高分子科学系, 上海, 200433)

摘 要

将缩聚产物分子量分布 (MWD) 的 Monte Carlo 方法和聚合反应动力学的 Monte Carlo 方法结合起来, 可在研究聚合反应动力学的同时获得 MWD 随时间的变化. 将该方法用于研究非等活性的 AB-AA 型缩聚反应的动力学与实验结果十分一致. 通过考察高活性 AA 单体加入后对其动力学行为和相应的 MWD 的影响, 作者提出了对聚苯撑醚砜的 AB 型缩聚合成中加快其反应速度和改进 MWD 的实用方法.

关键词 不等活性缩聚反应、Monte Carlo 方法、MWD、反应动力学、AB-AA 型缩聚反应

众所周知, 高分子材料的许多宏观性能均取决于高分子的分子量分布 (MWD), 而分子量分布则由其聚合反应机理所决定. 因此, 不等活性缩聚反应一直引起人们的广泛兴趣^[1, 2]. Gupta^[3] 曾对描述缩聚反应的多维微分方程组进行数值解, 并得到了速率常数在某些特例下的 MWD. 然而, 该方法受到微分方程组维数及动力学参量个数的限制, 因为 MWD 的数学问题原则上属于无穷维常微分方程组的求解问题, 数学处理十分复杂. Park^[4] 则解得了单体及所有多聚体的速率方程, 但未能获得其 MWD. 杨玉良^[5] 等采用 Monte Carlo (MC) 方法获得了不等活性缩聚反应产物的 MWD 并得到了实验验证^[6]. 虽然该方法在研究各种复杂的缩聚产物的 MWD 中取得了很大的成功^[7-9], 然而其缺点是不能同时获得体系的动力学行为. 为了研究聚合反应的动力学问题, 作者曾发展了聚合反应动力学的 MC 方法 [10, 11]. 本文的目的是将前文中所发展的 MWD 的 MC 方法和聚合反应动力学的 MC 方法结合起来, 并用于考察非等活性缩聚反应动力学及其 MWD. 由于 MC 方法按体系中各事件发生的概率来模拟体系的演化, 原则上可以考虑任意个基元过程及动力学参数. 通过模拟, 我们还对非等活性缩聚产物的 MWD 的控制提出了建议.

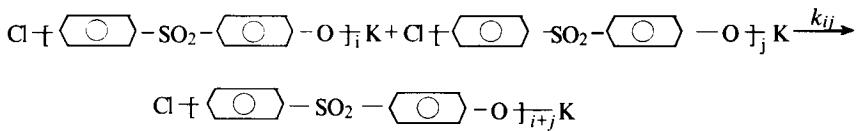
^{*} 1992 年 4 月 7 日收到; 教委年轻教师基金、霍英东基金和国家自然科学基金资助项目; ^{**} 通讯联系人

Monte Carlo 模型

缩聚反应的通式可记为,

$$P_i + P_j \xrightarrow{k_{ij}} P_{i+j} \quad (i, j = 1, 2, \dots) \quad (1)$$

在不等活性缩聚反应的情况下, k_{ij} 不再是常数, 而是反应分子聚合度 (i 和 j) 的函数. 例如, 在聚苯撑醚砜的合成体系中^[12],



由于电子的离域作用造成了单体和多聚体 ($i \geq 2$) 反应活性的差异^[12]. 在我们将要讨论的 AB-AA 型缩聚反应中, 我们以 A 代表 -Cl 官能团, 以 B 代表 -OK 官能团, 因此 AA 单体即为 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$. 我们以 AA(i) 代表两链端均为 A 基的 i 聚体, AB(i) 则为两链端分别为 A 基和 B 基的 i 聚体. 对于这个共缩聚反应的方程式可记为:

$$\text{AB}(1) + \text{AB}(1) \xrightarrow{k_{11}} \text{AB} \quad (2)$$

$$\text{AB}(1) + \text{AB}(i) \xrightarrow{k_{1i}} \text{AB}(i+1) \quad i \geq 2$$

$$\text{AB}(i) + \text{AB}(j) \xrightarrow{k_{ij}} \text{AB}(i+j) \quad i, j \geq 2 \quad (3)$$

$$\text{AB}(1) + \text{AA}(i) \xrightarrow{k_{1i}} \text{AA}(i+1) \quad i \geq 1$$

$$\text{AB}(i) + \text{AA}(j) \xrightarrow{k_{ij}} \text{AA}(i+j) \quad i \geq 2, j \geq 1$$

这里, k_{11} , k_{1i} 和 k_{ij} 分别表示单体间, 单体与多聚体间和多聚体与多聚体间的反应速率常数. 实验表明^[12], 采用上述三个速率常数已经可以正确地描述上述聚合反应过程.

由于体系中各事件发生的概率正比于宏观速率方程中的速率, 因此在 $t \rightarrow t + \Delta\tau$ 的时间间隔内, 各分子间反应的概率为,

$$P_{\text{AB-AB}}(1, 1) = \frac{k_{11} N_{\text{AB}}(1) [N_{\text{AB}}(1) - 1]}{a_0}$$

$$P_{\text{AB-AB}}(1, i) = \frac{2k_{1i} N_{\text{AB}}(1) N_{\text{AB}}(i)}{a_0} \quad (i \geq 2)$$

$$P_{\text{AB-AB}}(i, i) = \frac{k_{ii} N_{\text{AB}}(i) [N_{\text{AB}}(i) - 1]}{a_0} \quad (i \geq 2)$$

$$\begin{aligned} P_{AB-AB}(i,j) &= \frac{2k_{ij}N_{AB}(i)N_{AB}(j)}{a_0} & (i,j \geq 2) \\ P_{AB-AA}(1,i) &= \frac{2k_{1i}N_{AB}(1)N_{AA}(i)}{a_0} & (i \geq 1) \\ P_{AB-AA}(i,j) &= \frac{2k_{ij}N_{AB}(i)N_{AA}(j)}{a_0} & (i \geq 2, j \geq 1) \end{aligned} \tag{4}$$

其中， $a_0 = k_{11}N_{AB}(1)[N_{AB}(1)-1] + 2k_{1i}N_{AB}(1)\sum_{i \geq 2} N_{AB}(i)$

$$\begin{aligned} &+ k_{ij}\sum_{i \geq 2} N_{AB}(i)[N_{AB}(i)-1] + 2k_{ij}\sum_{i \geq 2}\sum_{j > i} N_{AB}(i)N_{AB}(j) \\ &+ 2k_{1i}N_{AB}(1)\sum_{j \geq 1} N_{AA}(i) + 2k_{ij}\sum_{i \geq 2}\sum_{j \geq 1} N_{AB}(i)N_{AA}(j) \end{aligned} \tag{5}$$

为归一化因子。 $N_{AB}(i)$ 表示 $AB(i)$ 的分子数，其余类推。 式中的系数值 1 和 2 则表明了同种分子和不同种分子间碰撞计数上的差别。 显然，反应概率满足归一化条件，

$$\begin{aligned} &P_{AB-AB}(1,1) + \sum_{i \geq 2} P_{AB-AB}(1,i) + \sum_{i \geq 2} P_{AB-AB}(i,i) \\ &+ \sum_{i \geq 2}\sum_{j > i} P_{AB-AB}(i,j) + \sum_{i \geq 1} P_{AB-AA}(1,i) + \sum_{i \geq 2}\sum_{j \geq 1} P_{AB-AA}(i,j) = 1 \end{aligned} \tag{6}$$

由化学反应的随机过程理论可知^[13]，反应发生的时间间隔 $\Delta \tau$ 也是一个随机量，并符合指数型概率分布，取决于各物种的浓度和反应速率常数，即^[10, 11]

$$\Delta \tau = \frac{1}{a_0} \ln \frac{1}{r} \tag{7}$$

这里 a_0 由式 (5) 给出， r 为 $[0, 1]$ 区间均匀分布的随机数。 因此，在具体模拟过程中首先产生一个 $[0, 1]$ 区间均匀分布的随机数 r ，并由 (7) 式计算下一事件发生的时间间隔，同时由另一个 $[0, 1]$ 区间均匀分布的随机数 r' 来决定所发生的反应类型，并按所发生的反应类型来调整反应后各反应物种的分子数。 重复这个过程，就能获得 MWD，平均 MW 等随时间的演化，即整个动力学过程。

微观速率常数与实验速率常数的关系

在 MC 模拟中所采用的参量均是分子数和微观反应速率常数 k_{MC} ，而实验参量则为浓度和实验动力学参量 k_{exp} ，因而在与实验结果进行比较时必须知道两者间的确切关系。 设在实验体系中 A 物质的浓度为 $[A]$ ，而在 MC 模拟中所采用的初始 A 的分子数为 N_A ，则有

$$[A]^0 = N_A^0 / \tilde{N} V \tag{8}$$

这里， $\tilde{N}$ 为 Avogadro 常数， V 为反应体系的体积。 对于本文所涉及的二级反应，其实

验速率方程为

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{exp}} [A] [B] + \dots \quad (9)$$

而相应的 MC 模拟体系的速率方程则为,

$$\frac{dN_A}{dt} = k_{\text{MC}} N_A N_B + \dots \quad (10)$$

利用式 (8), 式 (10) 可重写为,

$$\tilde{N}V \frac{d[A]}{dt} = k_{\text{MC}} [A] [B] (\tilde{N}V)^2 + \dots \quad (11)$$

或者,

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{MC}} \tilde{N}V [A] [B] + \dots \quad (12)$$

由于式 (9) 和式 (12) 所描述的是同一反应过程, 因此比较两式并利用式 (8) 可得,

$$k_{\text{MC}} = \frac{k_{\text{exp}}}{\tilde{N}V} = \frac{[A]_0}{N_A^0} k_{\text{exp}} \quad (13)$$

由式 (13), 我们将取自文献[12] 的实验速率常数 k_{11} ($=0.011 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), k_{1i} ($=0.8 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 和 k_{ij} ($=1.36 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 按实验所采用的初始浓度各自变换成微观速率常数 k_{MC} , 并模拟了不同 AA, AB 比例的缩聚过程. 关于本文所考察的缩聚产物的 MWD, 我们在前文中已经从 MC 模拟^[5] 和实验^[6] 两方面进行过详细的研究, 并取得了十分一致的结果. 因此, 本文的目的主要是研究其动力学行为, 并根据加入 AA 单体后动力学行为的改变来研究其 MWD 的变化, 从而提出对实际生产的改进方案.

实验按文献^[6, 12] 进行, 平均 MW 的测定采用酚盐端基滴定法^[12]

结 果 和 讨 论

1. AA 单体对聚合反应速度的影响

为了验证 MC 方法及程序的可靠性, 我们模拟了等活性的 AB 型和 AB-AA 型缩聚反应的数均 MW 随时间的变化. 在等活性条件下, 我们不难求得其数均 MW 的时间演化方程分别为,

$$\bar{X}_n = k N_0 t + 1 \quad (14) \text{ (AB 型缩聚反应)}$$

$$\bar{X}_n = \frac{N_{\text{AA}}^0 + N_{\text{AB}}^0}{N_{\text{AA}}^0} \cdot \frac{1 - \frac{N_{\text{AB}}^0}{N_{\text{AB}}^0 + 2N_{\text{AA}}^0} \exp(-2kN_{\text{AA}}^0 t)}{1 + \frac{N_{\text{AB}}^0}{N_{\text{AB}}^0 + 2N_{\text{AA}}^0} \exp(-2kN_{\text{AA}}^0 t)} \quad (15) \text{ (AB, AA 型缩聚反应)}$$

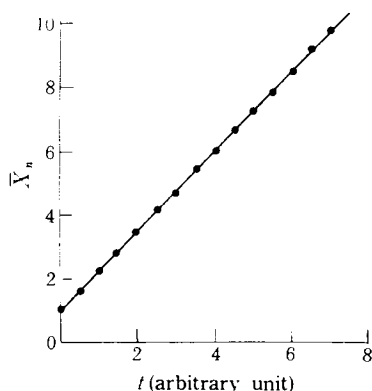


Fig.1 Comparison between MC results and the results calculated according to eq. (14) for the kinetics of AB type condensation polymerization.

$$(k_{11}=k_{1i}=k_{ij})$$

$$k_{N0}=1.25; (\bullet) \text{ MC}, (-) \text{ Cal.}$$

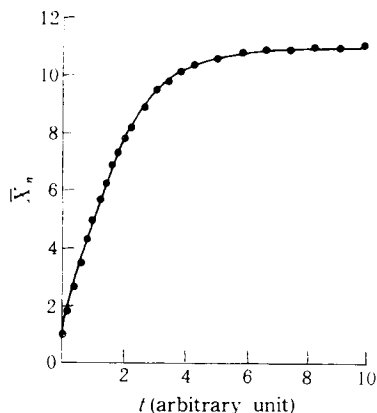


Fig.2 Comparison between MC results and the results calculated according to eq. (15) for the AB-AA type condensation polymerization.

$$(k_{11}=k_{1i}=k_{ij})$$

$$N_{AA}^0/N_{AB}^0=1; k_{AA}^0=0.4; (\bullet) \text{ MC}, (-) \text{ Cal.}$$

由图 (1) 和 (2) 可见, MC 结果和式 (14)、(15) 十分符合, 其 MWD 也与各自相应的理论分布相一致. 图(3)给出了不同 AB、AA 初始单体浓度比例时其缩聚反应动力学的 MC 结果和实验结果的比较. 在 MC 模拟中, 速率常数取自文献^[12], 并按式 (13) 进行变换. 为了便于比较, 时间单位取为 $C_0 t$, C_0 为初始单体的总浓度. 由图 (3) 可见, MC 结果与实验结果相当吻合, 这更充分证实了 MC 方法的正确性和有效性.

图 (4) 给出了 AB (1) 单体随时间变化的 MC 结果. 由图 (3) 和 (4) 及式 (14) 均见, 随着 AA (1) 单体含量的增加, AB (1) 单体的消耗速度和整个反应的速度均加快. 显然这是因为, AA (1) 单体的反应活性较大, AB (1) 单体可以更快地与 AA (i) ($i \geq 1$) 分子发生反应而加速 AA (1) 单体的消失, 从而使整个反应速度加快. 由于 AA (i) ($i \geq 1$) 分子数在反应过程中不变, 因此 AB (1) 与 AA (i) 的反应概率一直较大, 克服了在聚苯撑醚砜的纯 AB 型缩聚中单体消耗过慢的现象. 因此, AA (1) 单体的加入对于改善其动力学行为是十分有利的.

2. AA 单体对产物 MWD 的影响

在纯 AB 型的聚苯撑醚砜的合成中, 由于 k_{11} 远小于 k_{ij} 而导致单体的消耗速度很慢, 相应的 MWD 也变得很宽, 见图 (5). 这是因为, 单体的活性远小于多聚体, 所以一旦形成二聚体, 反应主要发生在多聚体之间而使分布函数一直保持有一个很高的单体峰, 因此, 若设法加快 AB (1) 单体的消耗速度也必定会改善其 MWD.

在 AA-AB 型缩聚反应体系中, 由于 AA (1) 单体的活性大, AB (1) 单体更易与 AA (1) 单体反应而转化成高活性的 AA 多聚体. 而即便是 AB (1) 单体间反应所生成的 AB 多聚体的活性也很大, 亦容易与 AA 分子反应而生成高活性的 AA 多聚体. 因此, 粗略地看, 这个体系中主要存在 AA 多聚体和 AB (1) 单体. AA 分子间不能反应而

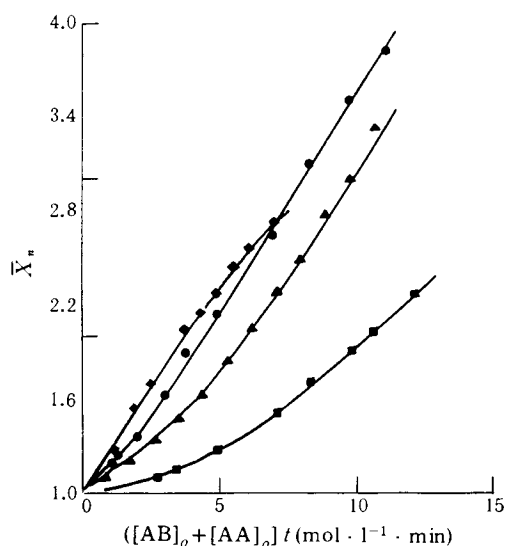


Fig.3 Comparison between the MC results and the experimental results for the initial monomer concentration dependence of the reaction kinetics. The rate constants are the same as that of Fig.4. The lines are the MC results

- (◆) $[AB]_0 = 0.8 \text{ mol/l}$ (●) $[AB]_0 = 0.8 \text{ mol/l}$
 $[AA]_0 = 0.4 \text{ mol/l}$ $[AA]_0 = 0.16 \text{ mol/l}$
 (▲) $[AB]_0 = 0.8 \text{ mol/l}$ (■) $[AB]_0 = 0.76 \text{ mol/l}$
 $[AA]_0 = 0.08 \text{ mol/l}$ $[AA]_0 = 0$

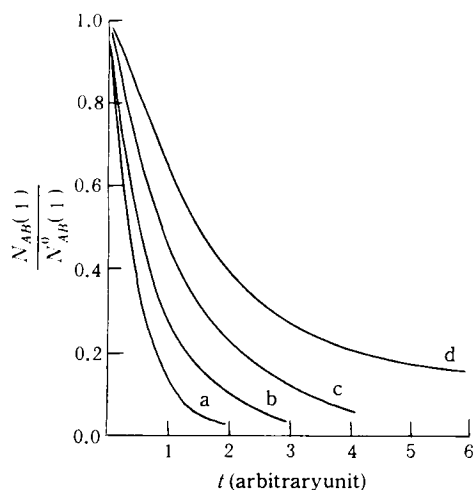


Fig.4 MC results of the monomer ratio (AA(1)/AB(1)) dependence of the rate of AB monomer conversion. The lines are the MC simulated results for the nonequal reactivity AB-AA condensation polymerization. Where
 $k_{11} = 0.01 \times 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $k_{1i} = 0.08 \times 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $k_{ij} = 1.36 \times 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $N_{AA}^0/N_{AB}^0 = 0$ (a); 0.05 (b); 0.1 (c); 0.2 (d)

AB(1) 单体间的反应速率又相当慢, 因此反应主要发生在 AA 分子与 AB(1) 单体间. 这个过程与阴离子聚合很相似, 即单体只在活性中心 (这里是 AA 分子) 上增长, 因此可以预期会得到较窄的 MWD. 由图 (6) 可见, 在加入高活性的 AA 单体后, 随着反应的进行, AB(1) 单体不断减少, 而高 MW 的分布峰形状基本不变只是略向高 MW 方向移动. 这表明反应主要发生在 AB(1) 单体和 AA 分子间. MC 模拟也表明高分子量的分布主要为 AA 链, 其间不断发生的反应只能与 AB(1) 单体发生链增长. 结果表明在 B 官能团的反应程度 $P_B = 0.9$ 时, 其多分散系数 $d = 1.54$, 而等活性的 AB 型缩聚反应在相同的反应程度时, 多分散系数 $d = 1.9$ (Flory 分布). 因此, 高活性 AA(1) 单体的加入不仅可以加快反应速度, 而且还使其 MWD 变窄.

值得一提的是, 由于 AA 单体的加入而破坏了官能团的配比, 必将导致 MW 的降低. 所以在实际工作中, 可在 AA、AB 型非等活性缩聚反应中加入高活性的 BB(1) 单体 $\text{KO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OK}$ 来配平官能团比. 由于 BB(1) 单体的活性大^[12], 其既有助于 AB(1) 单体的消耗加快反应速度, 又能控制产物的 MW. 而且在 AA 单体略过量的情况下, 产物均以 -Cl 封端, MWD 变窄, 产物的各种物理性能必然会有明显

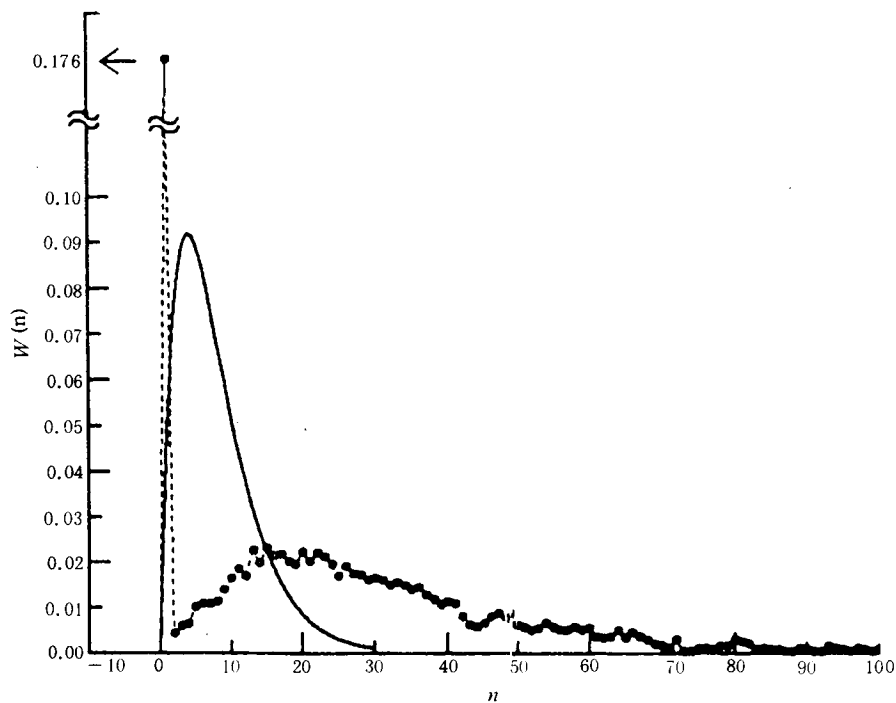


Fig.5 Comparison between MWD of nonequal reactivity AB type condensation polymer and the Flory distribution (Where the rate constants are the same as that of Fig.4)

● : MC — : Flory (p=0.78)

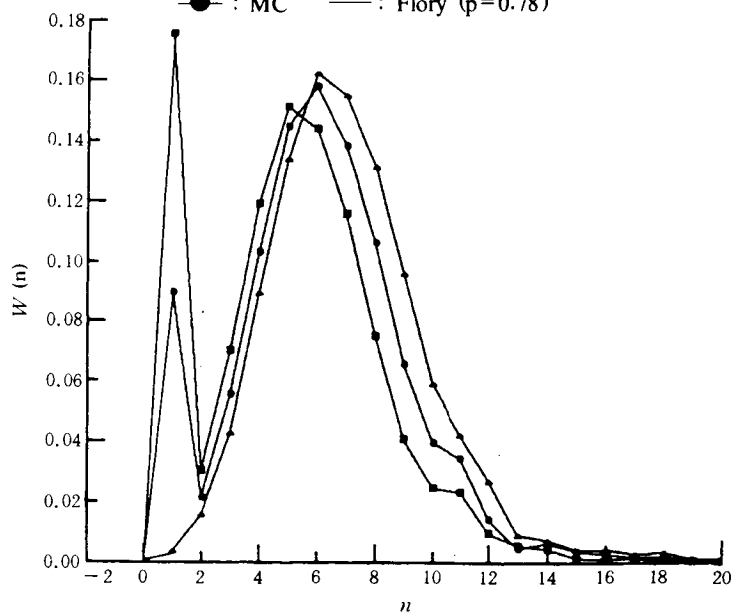


Fig.6 The reaction extent (p_B) dependence of MWD of nonequal reactivity AB-AA condensation polymers. Where the rate constants are the same as that of Fig 4. The Symbols are the MC results., the solid lines are for guiding the eyes.

■ : $p_B=0.8$, $X_n=3$, $d=1.75$ ● : $p_B=0.9$, $X_n=4$, $d=1.54$ ▲ : $p_B=1$, $X_n=6$, $d=1.19$

$N_{AB(1)}=10 \times 10^4$ $N_{AA(1)}=2 \times 10^4$

的提高, 这一点已在我们过去的实验中得到了证实^[14], 而本文则提供了理论上的说明.

参 考 文 献

- [1] Macosko C. W. and Miller D. R., *Macromol.*, **1976**, 9 (2), 199
- [2] Gandhi K. S., Babu S. V., *Macromol.*, **1980**, 13 (4), 791
- [3] Gupta S. K., Kumar A., Bhargava A., *Eur. Polym. J.*, **1979**, 15 (6), 557
- [4] Park O. Ok., *Macromol.*, **1988**, 21 (3), 732
- [5] 杨玉良、孙 猛、戚念华、于同隐, 分子科学与化学研究, **1983**, 93, 1
- [6] 杨玉良、骆德莘、陆建明、孙 猛, 复旦学报 (自然科学版), **1989**, 28 (1), 39
- [7] Yang Y., Lu J., Luo D., Sun M., *Science in China (B)*, **1992**, 35 (1), 19
- [8] Yang Y., Yu T., Tang A., *Sci. Sinica (B)*, **1988**, 31 (12), 1418
- [9] 杨玉良、陆建明、骆德莘、孙 猛, 科学通报, **1990**, 10, 791
- [10] 童伟达、陆建明、孙 猛、杨玉良, 高等学校化学学报, **1991**, 12 (7), 979
- [11] 童伟达、杨玉良、孙 猛、于同隐, 高等学校化学学报, **1990**, 11 (12), 1400
- [12] Yu, T., Fu S., Li S., Ji C., Cheng W., *Polymer*, **1984**, 25 (9), 1369
- [13] Gillespie D. T., *J. Phys. Chem.*, **1977**, 81 (25), 2340
- [14] 王铭钧、杨玉良、姚静芳、刘孔曾, 高分子通讯, **1979**, 5, 257

MONTE CARLO STUDIES ON THE CONDENSATION POLYMERIZATION OF UNEQUAL FUNCTIONAL GROUP REACTIVITY

LU Jianming, SUN Meng, YANG Yuliang

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

ABSTRACT

Monte Carlo method for studying the molecular weight distribution (MWD) and the kinetics of polymerization has been developed in this paper. This method allows for simulation of the kinetics of polymerization and the evolution of MWD simultaneously. By using this method for the AB-AA type condensation polymerization of unequal functional group reactivity, the simulation results agree with the experimental results quite well. The results reveal that the AA monomer with high functional group reactivity can promote the reaction and narrow the MWD of the products. Therefore, a practical method for accelerating the condensation polymerization and modifying the MWD of polyphenyl ether sulfone has been suggested.

Key words Polycondensation with unequal functional group reactivity, Monte Carlo method, MWD, Kinetics, AB-AA condensation