

丙烯腈/衣糠酸共聚行为的 Monte Carlo 模拟

黄翔宇^{1,2}, 宋文迪^{2*}

(1. 复旦大学先进材料实验室, 上海 200433; 2. 中国石化上海石油化工股份有限公司, 上海 200540)

摘要:建立了针对丙烯腈/衣糠酸共聚反应的 Monte Carlo 模拟算法, 首先在不同 pH 值单体竞聚率条件下计算了共聚组成随单体投料比的变化, 由实验结果验证了该 Monte Carlo 模型的准确性。在此基础上, 对丙烯腈共聚物链结构的变化规律和影响因素进行了理论分析, 指出传统一次性进料工艺中存在共聚物组成和序列结构均匀性差的问题, 进而根据模拟计算结果提出调控共聚物序列结构均匀性的可行性方案。结果表明, 通过在聚合不同阶段分时按比例补加活泼单体衣糠酸(ITA), 可以对聚合产物的瞬时组成和序列结构起到有效的平均化效果, 从而改善共聚组成和序列结构的均匀化程度, 这种链结构的改进将有利于最终碳纤维性能的提高。

关键词:共聚; 序列结构; Monte Carlo 模拟

引言

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是碳纤维中用途最广泛、发展前景最好的一种^[1~3], 作为碳纤维前驱体聚丙烯腈(PAN)中的共聚单体而被广泛使用的包括丙烯酸甲酯(MA)和衣糠酸(ITA)。MA 单元的主要作用是通过降低大分子间相互作用, 从而改善共聚物溶解性和增加原丝可纺性; ITA 单元的重要作用是在预氧化阶段通过阴离子机理引发 AN 单元的环化反应, 因此共聚 PAN 则显示出平缓的双峰放热曲线, 且其放热起始温度大大降低(190℃), 使得预氧化反应更加平稳高效地进行^[4~6]。如果没有 ITA 的引发作用, AN 单元的环化将会通过自由基机理进行, 均聚 PAN 显示出一个尖锐的放热峰且放热起始温度较高(280℃), 由于该反应温度高且放热集中, 极易造成纤维缺陷甚至断丝, 严重影响碳纤维性能和生产稳定性。

通过上述比较发现, 如何将 ITA 单元均匀地引入到 PAN 大分子上, 控制共聚物形成均一的序列结构, 从而在预氧化阶段均匀、充分地进行环化反应就显得极为重要。然而, 由于实验上对共聚组分含量极低的聚合体序列结构难以表征, 加之其动力学形成过程难以追踪, 因此研究者常常采取理论模拟的方法来进行计算和预测。其中, 采用 Monte Carlo 方法模拟共聚物序列结构的文献已有报道, 关于共聚体系的共聚物组成及结构报道却较少。山东大学贾文杰等^[7]采用 Monte Carlo 方法对 AN/MA/ITA 三元溶液共聚体系的组成及序列分布进行了模拟, 讨论了低转化率范围内(2%~10%)共聚单体对序列结构的影响, 探讨了增加分子链序列结构均匀性的方案, 然而他们并没有对所提出的方案进行模拟或实验证明。为此, 在本文中我们建立了针对丙烯腈/衣糠酸二元共聚反应的 Monte Carlo 模拟方法^[8], 首先从理论上弄清丙烯腈共聚物链结构的变化规律和影响因素, 进而提出聚合改进措施, 根据模拟计算结果确定调控共聚物序列结构均匀性的可行性方案。

1 模型和计算

1.1 丙烯腈/衣糠酸共聚的基元反应

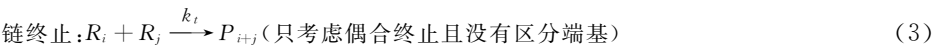
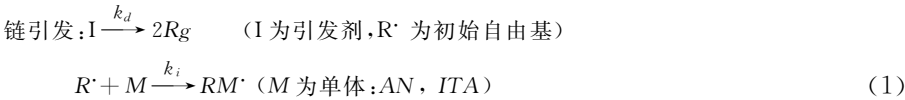
丙烯腈/衣糠酸(AN/ITA)二元共聚合体系包含如下基元反应:

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.03.008

收稿: 2016-05-24; 修回: 2016-09-30;

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划: 2011CB605701);

* 通讯联系人, E-mail: wendy0215@126.com; Tel: 13472891799.



上述基元反应中,在链增长过程要区分两种单体和两种自由基的加成速率,因此有 4 个链增长速率常数,这是影响 PAN 链结构中序列排布的主要因素。然而,由于 k_d 、 k_i 、 $k_{p,ij}$ 和 k_t 这些聚合微观速率常数极少有文献报道,而且还往往受实际反应体系的影响,因此极为复杂。这里采用的方法是根据经验值在一定范围内设定速率常数,计算结果与和实际聚合情况比较,通过自洽的方法获得 AN/ITA 二元共聚体系的微观速率常数,作为输入参数进一步模拟实际体系的聚合行为。

1.2 Monte Carlo 原理与模型假设

Monte Carlo 模拟对 AN/ITA 二元共聚体系采取如下假定:

- (1) 链自由基的反应活性与链长度无关,只与末端结构有关;
- (2) 对于链终止反应,只考虑耦合终止,不考虑歧化终止和链转移反应;
- (3) 聚合场所为均匀相,不考虑单体相及不同单体的扩散差异;
- (4) 不考虑体系粘度变化对反应速率常数的影响。

基于以上假定和基元反应,该体系的 Monte Carlo 模拟程序主要步骤如下:

(1) 输入 N 个基元反应的速率常数,分别为引发剂分解速率常数 k_d 、链引发速率常数 k_i 、链增长速率常数 $k_{p,ij}$ ($i, j = AN, ITA$)、链终止速率常数 $k_{t,ij}$ ($i, j = R^{\cdot}, AN^{\cdot}, ITA^{\cdot}$)。设定反应器内初始分子数:引发剂、丙烯腈 AN、衣糠酸 ITA、介质分子,并设定时间为零;

(2) 根据物料浓度和速率常数计算各种反应的概率 $P_v = \frac{R_v}{\sum_{v=1}^N R_v}$, $R_v = k_v[X_v][Y_v]$ 表示第 v 个反应在

单位时间内发生的概率;

(3) 产生两个单位区间内均匀分布的随机数 r_1 和 r_2 , 通过 Gillespie 方程 $\Delta t = \frac{1}{\sum_{v=1}^N R_v} \ln\left(\frac{1}{r_2}\right)$ 获得反

应时间间隔,通过 $\sum_{\mu=1}^{v-1} P_{\mu} \leq r_1 < \sum_{\mu=1}^v P_{\mu}$ 确定反应种类;

(4) 根据(3)中确定的时间间隔 Δt 设置反应总时间 t 增加 Δt ,并依照第 v 个反应的具体情况,调整有关物种的分子数目;

(5) 统计反应各阶段的数据,包括体系内物料浓度、分子量及分布、序列长度及分布等指标,若统计结果随时间基本保持不变,则表明反应体系已达到稳态,结束程序。

1.3 共聚物链结构的表示

由于 Monte Carlo 模拟可以记录体系在任意时刻的状态,因此可以追踪动力学过程中的反应进度和聚合物组成情况。这里需要解决的关键问题是 PAN 共聚物形成过程中的链结构演化,因此主要统计数据包括:反应任一时刻的单体转化率、共聚物组成,大分子链聚合度 P_m 和该聚合度下的的大分子数目 nP_m 。在这里我们将共聚序列定义为由 ITA 隔开的 AN 的连续单元,序列长度为该连续单元的聚合度 L_m ,该序列长度下的序列数目记为 nL_m 。

(1) 各种单体的转化率 $Y_i = \frac{Q_m[i] - Q_w[i]}{Q_m[i]}$

$$\text{转化率 } Y = \frac{\sum_i Q_m[i] - \sum_i Q_{re}[i]}{\sum_i Q_m[i]}, (i = \text{AN}, \text{ITA})$$

(2) 共聚物组成(mol 比):

$$\text{AN}:\text{ITA} = (Q_m[\text{AN}] - Q_{re}[\text{AN}]):(Q_m[\text{ITA}] - Q_{re}[\text{ITA}])$$

$$(3) \text{ PAN 共聚物数均分子量(g/mol): } M_n = \frac{\sum nP_m \cdot (53 \times P_m)}{\sum nP_m}$$

$$\text{重均分子量(g/mol): } M_w = \frac{\sum nP_m \cdot (53 \times P_m)^2}{\sum nP_m \cdot (53 \times P_m)}$$

$$\text{分子量分布指数: } PD = \frac{M_w}{M_n}$$

为简化计算,统计分子量时将单体单元全部按 AN 处理。

$$(4) \text{ AN 序列的数均长度: } L_n = \frac{\sum nL_m \cdot (53 \times L_m)}{\sum nL_m}$$

$$\text{重均长度: } L_w = \frac{\sum nL_m \cdot (53 \times L_m) \cdot (53 \times L_m)}{\sum nL_m \cdot (53 \times L_m)}$$

$$\text{序列长度分布指数: } PD_L = \frac{L_w}{L_n}$$

2 结果与讨论

2.1 体系 pH 值对共聚组成的影响

为了证明该 Monte Carlo 模拟方法的有效性,我们首先选取了 Nagai 的实验体系^[9,10]作为模拟计算的对象,图 1 是不同 pH 值聚合条件下产物中 ITA 含量(F_{ITA})与单体投料中 ITA 含量(f_{ITA})关系,曲线是 Monte Carlo 模拟结果,实验点是 Nagai 的测试结果,由图 1 可见,模拟结果与实验点数据在三个 pH 试验范围内都能很好地吻合。

值得注意的是,由于目前生产碳纤维用聚丙烯腈的聚合工艺大多为酸性反应条件^[11~14],此时 ITA 与 AN 的竞聚率差别较大,表现出非理想非恒比共聚行为,即组成曲线不对称且与恒比共聚组成曲线没有交点(见图 1(a))。在这种情况下,体系中 ITA 表现出优先聚合的倾向,造成聚合初期产物中 ITA 含量过高而后期过低,从而导致产物中共聚组成的严重不均匀性。

2.2 体系 pH 值对共聚组成的影响

在验证了 AN/MA/ITA 三元共聚 Monte Carlo 模型的准确性基础上,我们将进一步讨论聚合物瞬时组成随反应转化率的变化。鉴于目前生产碳纤维用聚丙烯腈的聚合工艺条件,因此这里我们选用 pH 值 1.0~2.2 时的单体竞聚率($r_{12}=0.25, r_{21}=1.57$)^[9]为计算条件。初始投料参数(mol 比):AN/ITA=99.5:0.5, I/M=0.15%(I 为引发剂, M 为总单体)。图 2 是共聚物中 ITA 摩尔分数随转化率变化趋势,图 3 是不同转化率阶段的瞬时期序列分布情况。

结果发现,ITA 单元在共聚物中的含量随着转化率提高呈明显的下降趋势。聚合初期,由于 ITA 的竞聚率比较大,故其瞬时组成大于单体投料组成。但是随着聚合进行,ITA 迅速消耗,其在聚合物中的含量也迅速下降。当反应转化率为 20%时,活泼单体 ITA 的浓度已经衰减为原来的一半。从图 3 的瞬时期序列分布曲线也可以明显看出:在聚合初期丙烯腈序列长度的峰值是 56 个 AN 链节,即每两个 ITA 单元中间被 56 个丙烯腈单元所间隔,而在聚合后期,丙烯腈的序列长度峰值达到了约 1000 个链节,这种序列分布的不均匀性将导致阴离子型环化不能被有效引发,从而严重影响碳纤维的最终性能。

2.3 序列结构均匀化的可行性方案

根据 2.2 中的模拟结果分析,我们认为采用传统聚合的一次性进料工艺所制得的共聚物序列结构不

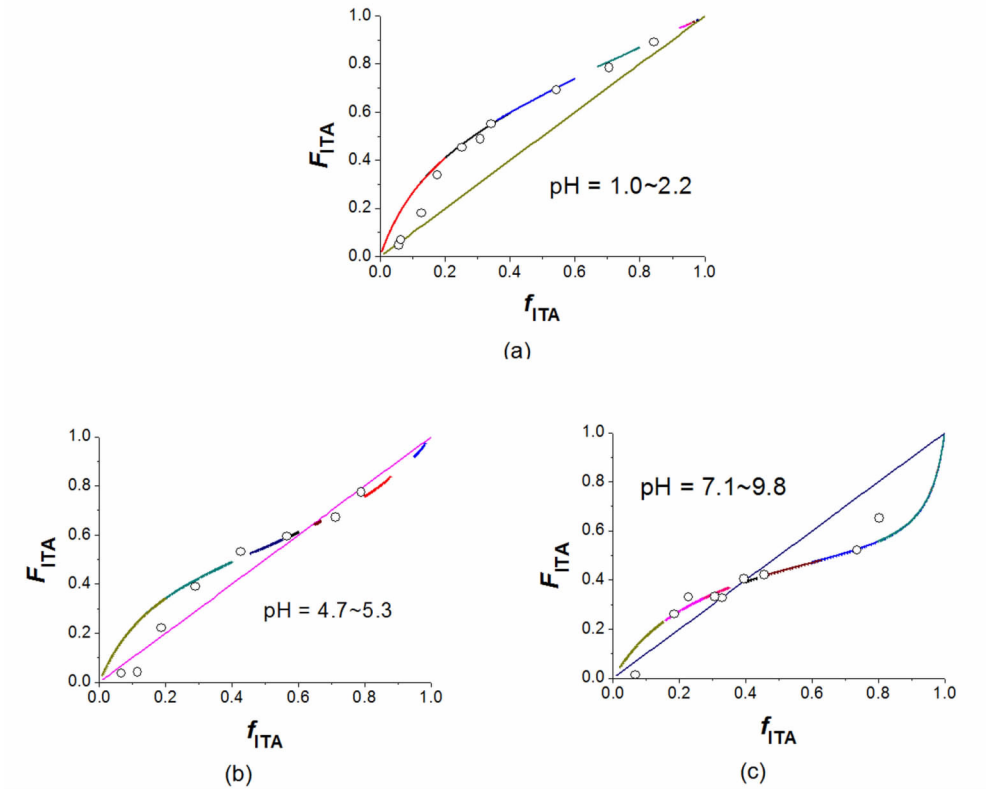


图 1 不同 pH 条件下共聚物中 ITA 含量与单体投料组成关系
实线为 Monte Carlo 模拟结果,空心点为 Nagai 试验结果^[9]。

Figure 1 F_{ITA} - f_{ITA} relations for AN/ITA copolymerization in aqueous suspension at various pH
The lines are results of Monte Carlo simulation and the dots are experimental results of Nagai^{:[9]}

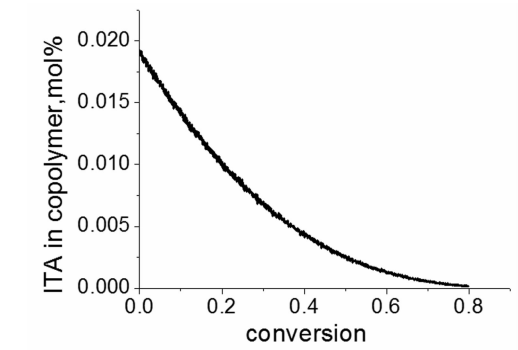


图 2 聚合物组成(ITA%)随转化率变化趋势

Figure 2 Evolution of ITA content in copolymer along with conversion

能满足高性能碳纤维生产的要求,这种序列分布的不均匀性是丙烯腈和衣糠酸两种单体的共聚合特性所决定的。为了获得均匀的共聚组成和序列分布,需要对衣糠酸的加料方式进行改进,即在聚合过程中多次补加衣糠酸单体,同时调整其投料总量,才能控制序列长度和改善其均匀性。这种控制方案的可行性可以通过 Monte Carlo 模拟计算出来。

为了与 ITA 一次性投料的聚合结果进行比较,这里仍然采用摩尔比为 AN/ITA=99.5/0.5 的投料条件。不同的是,我们将 0.5% mol 的 ITA 按照一定比例分 5 次投入到反应体系中。根据优化结果,46%、20%、16%、10%和 8%的分阶段投料比可以控制共聚组成中 ITA 含量在一定范围内波动。图 4 是

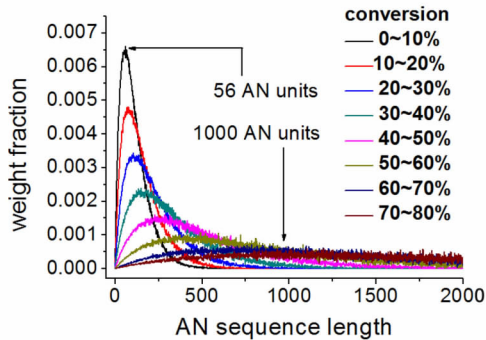


图 3 不同反应阶段的瞬时期列分布曲线

Figure 3 Instantaneous sequence distribution at different reaction stage

体系瞬时组成随时间的演化,可以明显看出,一次性投料体系的瞬时组成随时间单调下降,且早期产物与后期产物的组成差异较大,聚合物中 ITA 单元摩尔含量从初期的 2% 迅速衰减至后期的 0.2%。而通过在不同反应阶段补充衣糠酸单体后,我们发现聚合物中 ITA 单元摩尔含量可以控制在 0.35%~0.90% 之间,这对共聚组成均匀化起到了明显的控制效果。

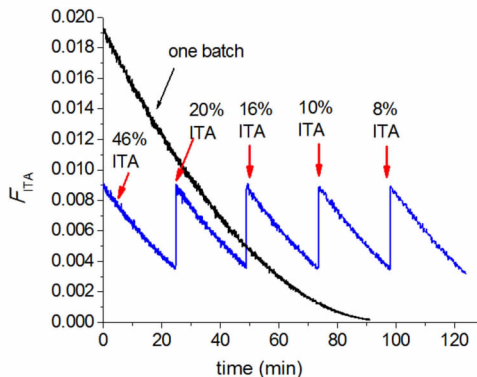


图 4 ITA 一次进料与多次进料的共聚物组成变化比较

Figure 4 Comparison of ITA content in copolymer with different ITA feeding methods

模拟计算结果还给出了衣糠酸单体五次补充进料条件下的共聚序列分布情况,如图 5 所示。我们发现,通过分时加料策略,可以控制序列长度在整个聚合过程中保持一致的分布,序列长度峰值基本在 130 个聚合度,即每隔 130 个 AN 单元出现一个衣糠酸单元,这种序列长度的均匀性明显优于一次性投料的聚合结果(见图 3)。通过 Monte Carlo 模拟结果比较表明,保持投料量和引发剂条件不变,投料方式对聚合物序列分布和共聚物的瞬时组成有很大影响,多次补加活泼单体 ITA 对聚合物的瞬时组成起到一定程度的平均化效果。这种序列分布均匀的链结构将使原丝在预氧化阶段更有效地以离子型机理引发环化,控制预氧丝结构、减少纤维热损伤,从而提高最终的碳纤维性能。

3 结论

(1) 通过 AN/ITA 二元共聚的 Monte Carlo 模拟计算,得到了在不同 pH 值单体竞聚率条件下共聚组成随单体投料比的变化曲线,与试验结果吻合度很好,验证了 Monte Carlo 模型的准确性;

(2) 由于碳纤维用聚丙烯腈聚合工艺的 pH 限制,丙烯腈和衣康酸单体的竞聚率差异较大,采用传统一次性进料工艺会造成共聚物组成和序列结构随转化率增大而严重漂移,链结构的不均匀性会严重制约最终的碳纤维性能;

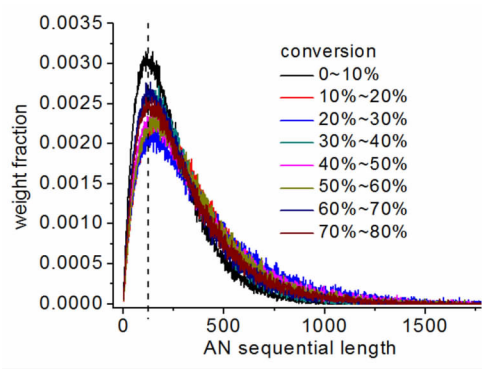


图 5 ITA 多次进料下的共聚序列分布曲线

Figure 5 Copolymer sequence distribution with ITA feeding many times

(3) 根据 Monte Carlo 模拟计算结果,提出了调控共聚组成和序列结构均匀性的可行性方案,即通过在不同聚合反应阶段按比例补加活泼单体 ITA,可以控制聚合产物的瞬时组成在小范围内波动,同时共聚序列长度保持一致的分布,从而提高共聚物链结构的的均匀化程度,这将有利于原丝在预氧化阶段以离子型机理高效引发环化,有利于碳纤维的结构改善和性能提升。

参考文献:

[1] 贺福,碳纤维及石墨纤维. 北京:化学工业出版社,2010.

[2] Jain M K, Abhiraman A S. J Mater Sci, 1987, 22, (1), 278.

[3] Jain M K, Balasubramanian M, Desai P, Abhiraman A S. J Mater Sci, 1987, 22, (1), 301.

[4] Bajaj P, Roopanwal A K. J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys, 1997, C37, (1), 97.

[5] Gupta A K, Paliwal D K, Bajaj P, J Appl Polym Sci, 1995, 58, (7), 1161.

[6] Bajaj P, Sreekumar T V, Sen K. Polymer 2001, 42, (4), 1707.

[7] 贾文杰,王成国,孙春峰. 合成纤维工业, 2004, 27, (6), 11.

[8] 杨玉良,张红东, 高分子科学中的 Monte Carlo 方法. 上海:复旦大学出版社, 1993.

[9] Nagai S. Bull Chem Soc Jpn,1963, 36, (11), 1459.

[10] Nagai S. Bull Chem Soc Jpn, 1964, 37, (3), 369.

[11] 王占平. 合成纤维工业, 1997, 20, (2), 16.

[12] 张旺玺,姜庆利,刘建军,王艳芝,曹怀华,蔡华甦. 山东工业大学学报, 1995, 28, (5), 401.

[13] 张旺玺,李木森,徐忠波,王艳芝,王成国. 高分子学报, 2003, (1), 83.

[14] 温永堂,齐鲁. 离子交换与吸附, 1997, 13, (4), 341.

Monte Carlo Simulation of Acrylonitrile/Itaconic Acid Copolymerization

HUANG Xiang-yu^{1,2}, SONG Wen-di^{2*}

(1. *Advanced Material Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China;*

2. *Sinopec Shanghai Petrochemical Company Limited, Shanghai 200540, China*)

Abstract: A Monte Carlo simulation method of acrylonitrile/itaconic acid copolymerization is established. Firstly it is used for the calculation of copolymer composition under different pH values when the monomer reactivity changes. The results are consistent with experiment, which proves the accuracy of the model. On this basis, the change law of acrylonitrile copolymer chain structure is analyzed theoretically, which points out the heterogeneity of copolymer composition and sequence structure in traditional polymerization process. According to the simulation results, a feasible strategy is proposed to control the composition and sequence structure of copolymer. It shows that the instantaneous composition and sequence structure of copolymer can be effectively controlled by feeding the ITA monomer at different stages of polymerization. This strategy can improve the uniformity of copolymer composition and sequence structure, which contributes to the improvement of carbon fiber property.

Key words: Copolymerization; Sequence structure; Monte Carlo simulation