

聚合动力学研究方法进展

罗正鸿¹, 李 军¹, 詹晓力², 阳永荣²

(1 厦门大学化工系, 厦门 361005; 2 浙江大学化工系, 杭州 310027)

摘要:从构造聚合动力学模型所采用的数学方法出发, 对聚合动力学模型——概率统计模型、机理模型及基于 Monte Carlo 模拟模型等的进展进行了综述。

关键词:聚合动力学; 概率统计模型; 机理模型; Monte Carlo 模拟

聚合动力学是聚合反应工程的重要研究内容和基础之一, 与动力学密切相关的聚合物分子特性则是联系聚合工艺与聚合物最终性能和应用范围的桥梁。不仅如此, 聚合动力学特征还是区分聚合机理的主要标志之一^[1]。同时, 它也一直是聚合反应工程中的活跃领域及难点。

聚合物是由许多小分子(组成)按一定结构连结而成的大分子化合物, 聚合物除了组成与结构方面的差别外, 还存在如 Flory 在 1953 年强调的“在聚合物分子生成机理方面的明显差别”^[1]。正是这个“明显差别”导致后来高分子科学中不同聚合机理的划分, 在这之前(20 世纪 40 年代初), Flory^[2]和 Stockmayer^[3]建立了经典概率统计理论, 以上奠定了聚合理论发展的基本框架。

聚合动力学的概率统计模型是最早出现的动力学模型, 在此之后, 随着人们对聚合反应机理认识的不断深入与完善, 出现了多种动力学处理方法, 相应的动力学模型也越来越完善。从模型所用到的方法可分为以下几类: (1) 概率统计模型; (2) 机理模型; (3) 基于 Monte Carlo 模拟模型。(1) 与 (2) 是数学与实验手段在分子科学中运用的结果, 而 (3) 是在 (1) 与 (2) 基础上引入计算机技术而形成与发展的。

本文按构造聚合动力学理论所使用的数学方法, 评述聚合动力学理论——概率统计模型、机理模型及基于 Monte Carlo 模拟模型等的进展。

1 概率统计模型

聚合理论始于 Flory^[2]和 Stockmayer^[3]建立的经典概率统计理论, 这包括其中的动力学理论。

聚合动力学的概率统计处理方法是基于数学中的概率统计理论。由于聚合物系中所有分子和各种结构是由不同反应状态的单体(和其它)单元组合而成, 官能团间通过随机反应形成聚合物, 相应聚合动力学特性为最可几分布, 因而在聚合动力学处理时可引入概率统计方法, 由此, 把聚合动力学特性与最可几分布联系起来。

由于概率统计方法属于最可几抽样方法, 其统计结果的获取及其精度依赖于抽样方法及样本容量, 因而聚合动力学中的概率统计模型如共聚方程、聚合度方程等的获取无需引入某些假定, 这也是统计方法的最大优点^[1]。正是这个优点, 促使了包括共聚在内的聚合高分子的统计模型发展。

Flory^[3]根据逐步聚合反应中功能基等反应性的概率, 用统计方法推导出包括分子量分布在内的动力学模型——Flory 模型。Flory 在对聚合反应进行概率处理时认为, 聚合终产物性质与聚合过

作者简介:罗正鸿(1973—), 男, 江西泰和人, 工学博士, 主要从事聚合反应工程研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

程无关,仅与反应始末状态有关,反应被认为是平衡过程。Stockmayer^[3]基于 Flory 模型处理了双烯烃的交联反应动力学。Price 对于共聚反应提出了 Bernoulli 模型^[4],该模型认为,体系现时状态与体系前一时刻的状态无关,而且也不影响下一时刻体系所处的状态。Coleman^[5], Price^[6]和 Hijmans^[7]则发展了 Markov 模型^[8]。该模型与 Bernoulli 模型的差别在于,在 Markov 模型中体系现时的状态与其以前的状态有关^[5]。绝大多数的 Markov 模型局限于一级 Markov 过程,即现时的状态仅取决于其前一状态,而与更前期的状态无关。

以后的模型还有 Cascade 模型^[7,8],但是该模型针对的是链式交联共聚情况,考虑了环化反应,但它仍然是在以上两模型基础上扩展的。模型对环化反应采用平均场处理方法,从模型中可以得到结构性质的一阶或高阶平均值,但由于模型采用概率生成函数,因此在描述分子量分布时方程形式非常复杂。

从上面的介绍与评述中,得知概率统计模型基于抽样方法,关注聚合反应的始末两个状态,具有可处理复杂系统,无需动力学上的假定等优点。但是该模型仍存在以状态函数代替时间函数,不能提供时间依赖信息的缺陷;其次,概率统计模型视反应为平衡过程,因此较适合应用于逐步共聚,对不可逆动力学控制的共聚偏差较大。

2 机理模型

概率统计模型与机理模型根本出发点不同,二者在处理理想聚合体系结果一致(如共聚过程共聚方程,逐步共聚聚合度公式),但并不等价。前者认为整个聚合过程为 Markov 过程,得到的分子量分布是 Markov 分布;机理模型以质量作用原理为依据,各基元反应步骤认为是 Markov 过程,但终产物并非 Markov 性质,故机理模型更适合于描述聚合体系。由于机理模型理论必须考虑聚合物系中所有分子,故相应的动力学微分方程数为无穷个,这些方程常可转化为一个生成函数形式的偏微分方程。实际应用中将简化方程(如普适动力学法、拟动力学常数法)而出现并发展了各种动力学模型。

机理模型的基础是质量作用定理,该定理可以用经典动力学方程表示,见式(1)。

在体积为 V 中 N 个反应物的确定性(deterministic)时间演化方程。其为耦合的一阶常微分方程组。

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i(c_1, c_2, \dots, c_N) \quad (1)$$

式中 c_i 为第 i 种反应物浓度, f_i 一般为 C_i 非线性函数,其包含了各可能反应的速率常数并与反应机理即前面基元反应有关。

在不同情况下对式(1)采用不同的简化方式可得到不同的动力学方程。而这个简化就是动力学处理。已“共识化”的动力学共聚单元组成及速率方程采用的是(1)终端效应;(2)等活性原则……假定。对链式交链共聚反应, Galina^[9]提出了 Smoluchowski 形式的 Coagulation 方程,其假定是双键等活性且不随转化率变化,并忽略了分子内反应。同样,对交链共聚反应, Tobita^[10]应用了拟动力学常数法将共聚方程转化为均聚方程形式,所用的假定有(1)拟稳定假定;(2)长链近似;(3)物系体积恒定。

总之,机理模型的优点在于概念清晰和数学表达式简单,且可提供主要的化学信息。但是并非能完全反应实际情况,同时动力学处理困难,难以得到解析解。实际中为了得到解析解,不得不采用了一些简化处理方法,而这大大影响了机理建模的精度。因此有必要把以上提及的统计/机理理

论结合起来联合建模,并利用计算机来处理模型,这里把这种建模方法统称为基于 Monte Carlo 模拟的模型。

3 基于 Monte Carlo 模拟的模型

Monte Carlo 模拟在数学上称为随机模拟(Random Simulation)方法。其基本思想是:为了求解数学、物理及化学等问题,建立一个概率模型或随机过程,使它的参数等于问题的解;当所解的问题本身属于随机性问题时,则可采用直接模拟法,即通过对模型或过程的观察或抽样试验来计算所求参数的统计特征,最后给出所求解的近似值。

Monte Carlo 方法由 Metropolis 和 Ulam 的论文(1949)^[11]提出,在分子科学方面的发展已有数十年历史,在分子物理研究方面,已有大量的研究论文和报道证明了 Monte Carlo 方法已经作为公认的有效的研究手段。但是,在分子化学方面的研究报道不多,尤其在分子聚合动力学方面起步甚晚。究其原因,一是由于在分子聚合反应过程中各物种数量、反应种类太多,体系过于复杂,二受计算机科学发展的制约。进入 20 世纪 90 年代中后期,由于计算机科学的快速发展,分子聚合动力学的 Monte Carlo 模拟研究也随之发展起来了。

3.1 聚合反应的 Monte Carlo 模拟

就 Monte Carlo 模拟化学反应类型而言,主要有两种类型。一种是向网格中随机抛洒反应物及反应通道的反应动力学模拟方法,以抽样次数为时间变量,思想较为简单,通常用于简单反应动力学的研究与教学;另一种动力学模拟方法是基于 Gillespie^[12]提出的对耦合反应体系主导方程。该方法建立微观物种间各反应通道,并对物种和反应通道随机抽样,进行并记录各个微观反应,求算各个微观反应发生时间。各物理量的宏观统计结果可以直接和实验数据进行比较,具有完全对应性。而正是这种对应性,使得分子聚合动力学研究中主要采用第二种类型。分子聚合动力学研究此前主要集中在缩聚反应和自由基聚合反应方面。缩聚反应体系较为简单,且有较为成熟的高分子统计理论对其聚合动力学得出了解析解,这方面的 Monte Carlo 研究在 80 年代中期开始已有较详细的报道。

下面以共聚反应方面的文献来简述。

共聚反应的 Monte Carlo 模型研究开展得较早,所涉及到主要问题是组成与序列分布问题,其主要目的是通过共聚产物的序列分布来得到单体的活性比和鉴别不同的反应机理。

与链式共聚反应的 Monte Carlo 模拟相比,逐步共聚反应的 Monte Carlo 模拟算法基本一致,全面的模拟算法见图 1,并且 Monte Carlo 模拟过程处理较简单。逐步共聚反应,其通式如 $P_n + P_m \xrightarrow{K_{nm}} P_{n+m}$ ($n, m=1, 2, \dots$), (式中 P_n 表示聚合度为 n 的高分子)的缩聚反应的 Monte Carlo 通用模拟可参见文献^[13]。“通用模拟”稍加讨论可推广到非等活性缩聚反应。

把图 1 所代表的基本算法运用到反应概率相差很大的 Monte Carlo 模拟时,容易出现“过抽样”及“欠抽样”现象,这样导致 Monte Carlo 模拟无法完成或最后模拟结果有误。童伟达等注意到这种现象,在他们的论文^[14]中提出“偏倚抽样法”来解决聚合各反应速率常数差别太大而引起的对大概率反应的“过抽样”问题。应用该“偏倚抽样法”大大节省了 Monte Carlo 模拟聚合反应动力学的耗时。何军坡等^[15]成功应用 Monte Carlo 方法研究活性自由基聚合动力学和链长分布。该研究在主导方程为基础的算法上,创新性解决活性自由基聚合反应中最快反应的增长链自由基与休眠种之间化学平衡反应的算法问题。为了应用偏倚校正方法,模拟中合并了平衡反应正逆两个反应速率

常数为一个平衡常数 K_{eq} 和一个平衡反应速率 R_{eq} , 并将 R_{eq} 作为大概率反应进行偏倚校正, 解决了人大概率的平衡反应过抽样问题。

3.2 反应/扩散联合作用的共聚过程的 Monte Carlo 模拟

Monte Carlo 方法的矛盾主要在两个方面: 一个是精确性, 另一个是经济性。由于 Monte Carlo 方法是基于大量样本的随机取样, 其精确性要依赖抽样次数。显然, 抽样次数越大, Monte Carlo 模拟的结果越精确, 但是直接导致“计算费用”越高, 从而经济性下降。对涉及到会出现高转化率导致共聚体系粘度增加的共聚过程, 实际上是一个反应/扩散联合作用的共聚反应。对这样体系的反应 Monte Carlo 模拟, 经济性显得特别重要。这主要是因为多尺度作用下, 不管对共聚体系如何模型化, 均增加了扩散量的计算, 从而大大增加了整个聚合过程 Monte Carlo 模拟时间, 相应的贮存空间也大大增加。正是由于计算机内存和计算速率的限制, 有关聚合体系的反应-扩散体系的 Monte Carlo 模拟工作还不是很多。借鉴类似文献^[13], 聚合反应的反应-扩散体系的 Monte Carlo 模拟通用做法如下。

3.2.1 反应-扩散体系的随机描述 把宏观的反应-扩散体系看作一系列子体系所构成, 每个子体系中均进行相同类型的化学反应过程, 而各体系可进行能量和物质的交换。此种情况下, 首先应确定的是每个子体系的特征尺寸 λ 的大小问题。

针对一维情况下的反应-扩散体系, 杨玉良^[13]认为理论上 λ 应符合: (1) λ 至少是在分子运动的平均自由程的数量级上; (2) 由于每个子体系内部分子在空间分布是均匀的, 故 λ 又必须远小于分子两次活性碰撞所需的时间间隔内分子扩散所经过的路径长度。在这两种条件下, λ 可保证每个子体系安全过渡到宏观的连续体系。杨玉良^[13]接着又从概率出发, 按近似 Maxwell 分布推导出了宏观扩散系数 D 与分子平均自由程 L 的关系。

$$\frac{d}{n} \approx \frac{D}{L^2}$$

上式提供了微观扩散系数与宏观 Fick 扩散系数 D 的关系。其中 d 为微观扩散系数。上式是从一维情况中推导出的, 但对两维和三维体系的相应推广是直接的。

3.2.2 基本算法 基本算法同图 1, 但应注意以下几点不同:

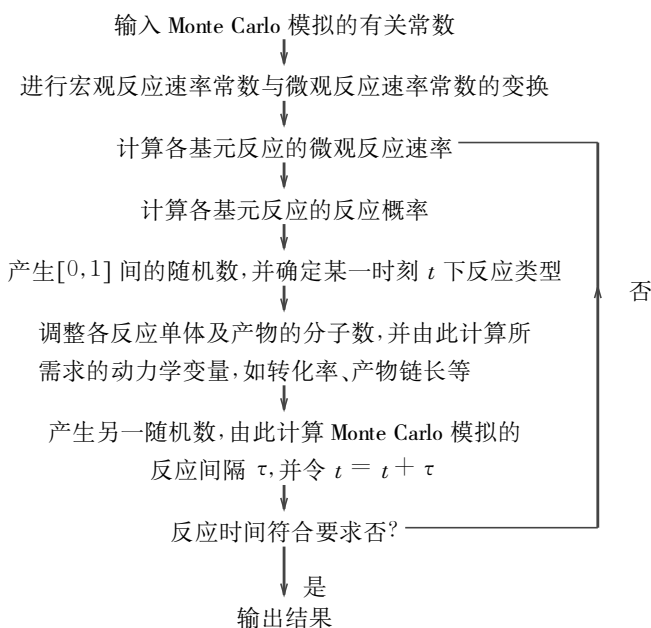
(1) 由于扩散项的引入, 反应体系划分为若干子体系, 分子扩散在子体系之间进行。故除子体系中化学反应事件必须考虑外, 还需包括分子扩散事件。

(2) 对两个相继发生的事件的时间间隔计算公式与以前不一样, 具体公式见文献^[13]。

显然, 反应-扩散体系的 Monte Carlo 模拟耗时很长。计算耗时的增加主要来自对每个子体系中各事件概率的计算, 而且体系每演化一步就得重新计算各事件的概率。其次, 在 τ 时间间隔内所发生的事件的搜索不仅要历经每一个子体系, 而且还需搜索所选子体系中事件的类型。针对所出现的耗时很长情况, 出现了几种减少耗时的方法, 如张红东等^[16]提出了样本复制法来缩短耗时, 并首次在微机上实行了两维反应-扩散体系的 MC 模拟。

4 结论

综上所述, 几种不同聚合动力学处理方法各有优缺点, 相应处理方法所得到的动力学模型也各有优缺点。但从动力学模型发展趋势而言, 基于分子模拟、并采用统计/机理联合建模方法的 Monte Carlo 模拟在本体开环共聚研究中有很大的潜力, 已有的文献也证实了这种方法在研究包括本体开环共聚的高分子化学中的有效性。

图1 Monte Carlo 方法的算法框架^[13,14]Figure 1 General mode of the Monte Carlo method^[13,14]

参考文献:

- [1] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
- [2] Flory P J. J Am Chem Soc, 1941, 63, 3083.
- [3] Stockmayer W H. J Chem Phys, 1943, 11, 45.
- [4] Price F P. J Chem Phys, 1962, 36, 209.
- [5] Coleman B D. J Polym Sci, 1958, 31, 155.
- [6] Price F P. Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science, New York; Lowry G E, 1970, 69.
- [7] Hijmans J. Physica, 1962, 36, 209.
- [8] Bishop M, Roth J, Frish H L, et al. J Phys Chem, 1977, 81, 2500.
- [9] Galina H, Szustalewicz A, et al. Macromolecules, 1989, 22, 3124.
- [10] Tobita H. Polymer Reaction Engineering, Berlin; Hamielec A E, 1989, 43.
- [11] Metropolis N, Ulam S M, et al. J Am Statist Assoc, 1949, 44, 335.
- [12] Gillespie D T. J Phys Chem, 1977, 81, 2340.
- [13] 杨玉良, 张红东, 等. 高分子科学中的 Monte Carlo 方法. 上海: 复旦大学出版社, 1993.
- [14] 童伟达, 陆建明, 等. 高等学校化学学报, 1991, 12, 979.
- [15] He J B, Zhang H D, Chen J, Yang Y R, et al. Macromolecules, 1997, 30, 8010.
- [16] 张红东, 陆建明, 杨玉良, 等. 中国科学(B), 1993, 23, 813.

(下转 102 页)

如果需要建立其它课程的习题库, 只需建立该课程的题库数据库部分, 然后通过链接, 即可使用本软件界面。

参考文献:

- [1] 王劲, 叶枝荣. 建材高教理论与实践, 2000, 19(5): 68~69, 73.
- [2] 王志强, 赖添林, 冯传. 教育信息化, 2002, (7): 35.
- [3] 罗玉香. 现代计算机, 2000, (9): 93-96.

Design of Examination Papers Database System for Polymer Chemistry Course

HUANG Mei-rong, LI Xin-gui

(Institute of Materials Chemistry, College of Materials Science & Engineering, State Key Laboratory of Concrete Materials
Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The examination questions database application software named PaperMagic for Polymer Chemistry course was designed using VB program language and ACCESS database. It consists of four main models, namely, examination papers database model, examination papers analysis model, references database management model and assistant model. PaperMagic has many functions of adding, deletion, modification and visit of examination questions, test paper organizations in handmade or automatic manners, test paper analysis and references search. The permissive users can make examination questions and inquire about information and previous mark based on the examination questions database. It can server as not only an efficient tool for Polymer Chemistry teachers to organize test paper and complete examination analysis, but also a helpful approach for students to do exercises and peruse references. It is a useful supplementary computer teaching software with advantages of convenience, simplicity and high efficiency.

Key words: Polymer Chemistry; Examination questions database; Teaching software; CAI

(上接 95 页)

Progress of Researched Methods of Polymerization Kinetics

LUO Zheng-hong¹, LI Jun¹, ZHAN Xiao-li², YANG Yong-rong²

(¹ Department of Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

² Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The progress on the theory of polymerization kinetics was summarized from mathematics methods used by theories in the text. The polymerization model include statistical model, mechanism model and model based on Monte Carlo method.

Key words: Polymerization Kinetics; Statistical model; Mechanism model; Monte Carlo method