聚- α -甲基苯乙烯解聚反应的动力学模拟

于天荣^{①②}, 姜万润^{①②}, 王波^{①②}, 张占文^③, 陈素芬^③, 李波^③, 唐永建^③, 王志刚^{①②*}

① 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012;

② 吉林省应用原子与分子光谱重点实验室, 长春 130012;

③ 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900

* 联系人, E-mail: wangzg@jlu.edu.cn

2016-02-18 收稿, 2016-03-11 修回, 2016-03-15 接受, 2016-06-17 网络版发表

国家自然科学基金(11374004)、吉林省科技发展计划(20150519021JH)和霍英东青年教师基金(142001)资助

摘要 聚合物降解在原子层次上的理论研究是相关于高分子材料反应调控的重要课题. 运用引入色散修正的密度泛函紧束缚理论(DFTB-D)方法, 对两端不饱和与一端不饱和(C-端不饱和, CH₂-端不饱和)共3种典型顺次连接的聚- α -甲基苯乙烯(PAMS)片段的降解过程进行了原子层次动力学模拟研究. 结果显示, PAMS在500~600 K的温度环境下, 降解都对应于解聚过程, 并且单体单元逐一脱落主要发生在链的未饱和端部. 进一步的3种片段的电子结构分析均显示, 占据在最高占据分子轨道(HOMO)和最低非占据分子轨道(LUMO)的电子主要局域在未饱和一端, 这与势能面预测的结论是相符的. 此外, 动力学模拟的结果也指出, 适当的增加温度, 能够让解聚反应加快进行. 进一步基于DFTB-D方法的C—C键断裂过程的弛豫扫描也清晰地显示, 从能量角度, 解聚发生在不饱和端也更为容易. 此外, 自旋布居分析体现了这是与PAMS的电子自旋极化结构紧密相关的. 我们希望, 当前的理论研究能够对理解聚合物降解机理起到基本的参考作用.

关键词 聚- α -甲基苯乙烯, 解聚, 动力学模拟, 自旋极化, 原子层次

聚合物是由单体分子单元重复聚合而成的大分子, 其种类广泛, 包括DNA、蛋白质、纤维素、橡胶、塑料等, 在生命过程、化工生产及特殊材料等领域发挥重大作用. 然而, 大多数聚合物在实际加工、贮存和使用过程中受到外界环境影响时, 其物理化学性质和力学性能会变差, 甚至出现降解现象^[1]. 此外, 聚合物在特定环境中的降解过程本身也具有重要的应用价值. 例如, 聚- α -甲基苯乙烯(PAMS)在较高温度或者光照的条件下, 会解聚成单体^[2~4], 这在制备激光惯性约束聚变(ICF)靶丸的研究中有着重要的应用, 因此它成为了制备空心辉光等离子体放电聚合物(GDP)微球的主要前驱材料. 在PAMS降解过程中调控环境条件对成功制备GDP微球有着较大的影响,

因此对PAMS降解过程的研究是有必要的^[5~7].

实际上, 降解就是分子量降低或高分子化合物的大分子分解成较小的分子的物理化学过程. 根据聚合物裂解位点的不同, 聚合物降解的方式主要分为解聚、无规则断链、侧基和低分子物的脱除等反应^[8]. 其中, 单体逐一脱落的解聚过程被形象地称为拉链式断裂, 是聚合反应的逆过程^[9], 理想情况下单体是唯一的裂解产物^[10]. 目前, 尽管可以通过一些实验技术手段观测到反应物与产物的一些信息^[11], 但是, 对于具有许多复杂反应路径的聚合物来说, 其降解过程的复杂性对其反应机理的研究带来了一定的难度. 所以, 基于一个全面的理论分析来进一步探索聚合物降解的反应机理是有必要的.

引用格式: 于天荣, 姜万润, 王波, 等. 聚- α -甲基苯乙烯解聚反应的动力学模拟. 科学通报, 2016, 61: 2371–2379

Yu T R, Jiang W R, Wang B, et al. Depolymerization dynamics study of poly- α -methylstyrene (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2371–2379, doi: 10.1360/N972016-00033

PAMS是由带有一个脂肪烃侧链的芳族烯烃 α -甲基苯乙烯单体(AMS)聚合而成,能与多种塑胶及橡胶相容,具有耐酸、碱、水分、油脂以及氧化作用的特性,性质非常稳定.其裂解行为就是典型的解聚反应,单体的脱落主要发生在链的端部,能够产生便于控制且可回收利用的单体分子,其二聚物因具有良好的流动性与抗老化性成为高分子材料的优选改性剂^[12-15].20世纪60年代已有PAMS热降解的实验报道^[16,17].但是,以往的研究多由反应前后分子量的变化出发,通过热重法,气液色谱法等研究手段来解释其降解机理,无法基于分子几何与电子结构等特性来精确描述PAMS解聚的具体降解过程.之前的理论研究表明,PAMS解聚从链的边缘开始脱落单体,发生解聚反应所需克服的能垒范围大约为0.58~0.77 eV,为吸热反应.且进一步的电子特性分析也很好证明了该结论^[18].为了更深刻地在原子水平上深层次地理解聚合物降解特性,希望能够进一步进行聚合物分子的电子结构与空间结构随着时间演化的动力学过程研究.原子层次的动力学理论模拟,能够很好地应用于微观物质的反应过程与机理研究^[19,20].

近几年发展起来的原子层次密度泛函紧束缚(DFTB)方法,提高了理论模拟分子体系的尺寸,其在保持密度泛函理论(DFT)计算精度的同时,计算效率提高至DFT方法的 $10^3 \sim 10^4$ 倍,能够完成大体系的、长时间尺度动力学模拟,并能可靠地给出电子结构信息.这些优点使得DFTB在生物大分子,聚合物以及凝聚物质的原子层次结构和动力学研究中有着重要的应用^[21-23].本文,采用考虑经验色散修正的自洽电荷密度泛函紧束缚(SCC-DFTB-D)方法^[24],将其体系的Kohn-Sham总能量在电荷密度上做二阶展开^[25],并通过参数化电子重叠积分与紧束缚模型下势能面的排斥修正项,进一步降低计算资源的消耗.针对本文所选体系,选用了Slater-Koster型参数^[25],其涵盖C, H, O和N等元素,适合于描述有机分子和生物分子.基于此参数的DFTB方法描述包含C, H, O和N等元素体系的几何结构与DFT方法符合得很好^[26].色散效应通过基于UFF力场^[27]的Lennard-Jones势^[28]来实现.对于聚合物及生物大分子等体系来说,当存在分子间相互作用时,色散效应的考虑可以得到更合理的构象^[29,30].在所有动力学计算中,使用Nosé-Hoover chain恒温器^[31],通过对3种典型的

PAMS构象在不同温度下进行了NVT系综的解聚过程动力学模拟,模拟步长为1 fs,对每个动力学抽样都进行不少于350 ps的动力学模拟,且抽样不少于5次.所有计算利用DFTB+程序包完成^[32].

1 计算模型

验证计算显示,在温度为500和600 K时的动力学模拟,PAMS降解过程都是从链未饱和边缘逐一解离出单体,且在模拟的时间尺度内,这一定性结论不随链的长度而发生改变.由此,再考虑到量子模拟对资源的消耗,本文的大部分讨论均使用PAMS四聚物来进行,并给出部分六聚物的验证结果.选取了顺次连接的PAMS聚合物片段,对链不饱和一端添加了H原子进行饱和,并运用DFTB-D方法对所选取的3种典型的PAMS四聚物进行了结构优化,最优结构呈现在图1中.(a)中AMS单体聚合成PAMS长链,链两端分别带有一个未配对电子的双自由基PAMS四聚物.通过对(a)结构两端分别添加H原子进行饱和,分别得到了(b)和(c)两种单自由基PAMS四聚物.其中,把(b)定义为C-不饱和,(c)定义为CH₂-不饱和,(d)为单体AMS.

2 结果与讨论

首先对稳定结构的分子轨道进行了详细的分析,如图2所示.能够清晰地看到,对于所选取的3种典型的PAMS四聚物(图2(a)~(c)所示),前线分子轨道均主要分布在链的未饱和一端.前线分子轨道的未饱和端局域行为表明未饱和一端具有更高的反应活性,因此在解聚过程中,单体可能容易从链的端部开始脱落.这个结果与我们过去的DFT研究结论很好地相符合^[18].此外,将优化后的PAMS结构和基于DFT方法得到的稳定构象^[18]进行了比较,尤其是针对主链上的断键位置处的C—C键键长以及键角.以两端未饱和PAMS四聚物结构为例,发现,两种方法下断键位置处各键长变化为0.01 Å左右,键角变化范围在2°左右.这进一步说明了本研究所选择方法与参数的合理性.

以典型的C-不饱和PAMS四聚物构象为例来详细阐述.如图2(b)所示,HOMO α 和LUMO β 分别反映了其电子最高占据轨道(HOMO)和最低非占据轨道(LUMO).轨道主要局域在未饱和C原子一端及附近的苯环上,且LUMO α 与LUMO $\beta+1$ 和HOMO $\alpha-1$ 与

图 1 (网络版彩色)(a) 两端分别带有一个未配对电子的PAMS四聚物. 一端被定义为CH₂-不饱和(左侧圆圈), 另一端被定义为C-不饱和(右侧圆圈); (b) C-不饱和PAMS四聚物; (c) CH₂-不饱和四聚物; (d) 单体AMS

Figure 1 (Color online) (a) The PAMS tetramer with an unpaired electron on both ends. One end is defined as CH₂-unsaturated (left circle) and the other one is defined as C-unsaturated (right circle); (b) the PAMS tetramer with C-unsaturated end only; (c) the PAMS tetramer with CH₂-unsaturated end only; (d) the monomer AMS

HOMO β 是互补配对的. 可预见, 这些前线分子轨道的局域特性, 表明在链的未饱和一端具有更高的反应活性, 因此在解聚的动力学过程中, 单体可从链未饱和一端脱落.

为了验证我们的预想并进一步探究PAMS片段发生单体解离后反应活性位点的变化, 选取典型的C-不饱和四聚物构象在温度为600 K下进行了时间尺度为350 ps动力学模拟. 随后选取单体解离结构进行了优化. 并得到了稳定结构的前线分子轨道特, 如图2(d)所示. 发生解聚反应在未饱和端解离出第一个单体AMS后, HOMO α 和LUMO β 仍然主要局域在了未饱和C原子一端及附近的苯环上, LUMO α 与LUMO β +1和HOMO α -1与HOMO β 是互补配对的. 也就是说, 解聚反应生成单体后, 反应活性轨道依然主要局域在未饱和C原子及附近的单体上, 使得反应得以继续从未饱和端进行单体解离, 正如图2(b)前线分子轨道局域特性所预见的, 在C-不饱和端发生解聚反应生成单体. 并且这一结果也很好符合实验上关于PAMS的解聚是从端部开始单体逐一脱落的报道^[13,14,6], 同

时也验证了我们动力学模拟结果的可靠性.

事实上, 在动力学模拟过程中, PAMS受到外界扰动, 进而导致其克服C—C键断裂的能垒, 发生解聚反应产生单体AMS. 为提高模拟结果的可靠性, 对所选取的3种典型的PAMS四聚物构象, 均进行了不少于5次的以1 fs为步长, 时间尺度为350 ps的解聚过程的分子动力学模拟. 为更进一步分析PAMS解聚的动力学过程, 在模拟结果中, 关注了导致单体脱落于主链的断键处C—C键的键长随时间演化的动力学特性.

分别在温度为500, 600 K条件下对典型的C-不饱和和PAMS四聚物构象进行解聚动力学模拟. 并给出了两种温度下断键位置处C—C键的键长随时间的演化, 如图3(a)和(b)所示. 能够看到PAMS每个单体解离对应于两个阶段的脱离过程. 第一脱离过程为单体与主链C—C共价键被打破, 第二就脱离过程为断键后克服分子间范德华相互作用, 单体从复合物中脱离, 逐渐远离主链至无穷远. 两步动力学过程在典型的C-不饱和PAMS四聚物在温度为500 K时(图3(a))被清

图2 (网络版彩色)PAMS四聚物的前线分子轨道。(a) 两端不饱和PAMS四聚物前线分子轨道; (b) 一端为C-不饱和PAMS四聚物的前线分子轨道; (c) 一端为CH₂-不饱和PAMS四聚物的前线分子轨道; (d) C-不饱和PAMS四聚物在链边缘释放出一个单体AMS后的前线分子轨道。Isovalue=0.02

Figure 2 (Color online) The frontier molecular orbitals (MOs) of PAMS tetramers. (a) Frontier MOs of the PAMS tetramer with two unsaturated ends; (b) the frontier MOs of the PAMS tetramer with the C-unsaturated end only; (c) frontier MOs of the PAMS tetramer with the CH₂-unsaturated end only; (d) frontier MOs of the complex produced after one step depolymerization of the PAMS tetramer with the C-unsaturated end only. Isovalue=0.02

晰地展示出来。区域A和B为先后解离两个单体的共价键断裂过程, 从中我们能够看出, 初始靠近C-未饱和端的单体断键处C—C的键长在1.5与2 Å之间处于往来的振荡状态, 随后10 fs的时间尺度上被迅速拉长, 单体与主链发生断键。断键后, 单体与剩余主链形成分子间相互作用体系, 表现为图中断键处C—C距离在4 Å以上波动, 最后单体与主链完全脱离, 时间尺度为10 ps量级。在温度为600 K时的解聚动力学模拟中我们也观测到了类似的现象。不同的是, 对于同一构象, 在模拟时间尺度相同的条件下, 单体解离情况是不同的。同时可以注意到, 600 K时C—C键发生断裂所需的模拟时间小于500 K时的情形, 这与此反应过程吸热^[18]的反应速率随温度变化规律定性相符。一方面, 温度的高低影响着热振动的剧烈程度, 温度升高, 振动剧烈程度增强, 能量涨落幅度增大。

而断键势垒作为势能面的特征, 在适用于所研究情形的波恩-奥本海默近似下可认为并不随温度变化, 从而两个碳原子更容易跨越断键势垒, 在模拟上表现为有更大的几率在更短时间内发生解聚反应, 这在一定程度上也就对应于实验上的反应速率加快。另一方面, 分子动力学模拟结果与宏观实验的符合程度受其有限抽样次数的限制, 所以, 以上结果只能定性的给出反应速率随时间的变化趋势。为进一步探究长度对PAMS解聚过程的影响, 我们对典型的C-不饱和PASM六聚物构象进行了动力学模拟。如图3(c)所示, 我们发现在600 K的条件下, 典型的C-不饱和PAMS六聚物构象依次解离出5个单体, 表明了温度相同链长度不同时, 在纳米尺度上, 长度对解聚反应没有定性改变。

PAMS的解聚都是从链边缘依次解离出单体, 可

图3 (网络版彩色)典型的C-不饱和PAMS解聚动力学过程. (a) 温度为500 K条件下, C-不饱和PAMS四聚物先后依次解聚出两个单体的断键位置处的C—C键键长随时间的演化. 图中虚线圆圈圈出的区域A和B及细节放大图表示的是共价键断裂, 单体分离过程. (b) 温度为 600 K条件下, 典型的C-不饱和PAMS四聚物先后依次解聚出 3 个单体的断键位置C—C键的键长随时间的演化(如曲线①, ②和③所示), 并将依次解离的单体构象展示在图中. (c) 温度为 600 K条件下, 典型的C-不饱和PAMS六聚物从C-不饱和端依次解离出 5 个单体的断键位置C—C键键长随时间的演化(如曲线①, ②, ③, ④, ⑤所示). (d) 典型的C-不饱和PAMS四聚物解聚过程中, 随断键位置C—C键键长变化的弛豫扫描能量曲线. 其中, 曲线①, ②, ③分别表示的是从C-不饱和端解离单体和剩余三聚物; 从C-不饱和端生成二聚物和两个单体; 从饱和端断键生成单体和剩余三聚物. 考虑到不同稳定结构的C—C键键长度略有差异, 所以, 此处采用了C—C键变化量 ΔD 为横坐标. M, D, T, S分别被定义为单体、二聚、三聚物、饱和端. 需注意的是, (d)中虚线圆圈框中的曲线(2)出现断裂, 这仿佛违背了势能曲线的一般特性, 但其机制可以被解释(参见图4)

Figure 3 (Color online) The dynamic process for depolymerization of typical PAMS with the C-unsaturated end only. (a) The bond length evolutions respect to time for breaking sites on the tetramer backbone chain in the first and second step depolymerization with temperature of 500 K. The character A, B and dotted line highlight the breaking process of covalent bonds in dissociation, respectively. (b) The bond length evolutions respect to time for breaking sites on the tetramer backbone chain in the first, second and the third step depolymerization with temperature of 600 K, depicted by line ①, ②, and ③, respectively. Corresponding conformations of dissociated monomers are also drawn. (c) The bond length evolutions respect to time for breaking sites on the hexamer backbone chain in the five depolymerization steps with temperature of 600 K, depicted by line ①, ②, ③, ④ and ⑤, respectively. (d) The energy scan curves along the bond length change of C—C bond breakings for typical PAMS tetramer with the C-unsaturated end only. The lines ①, ② and ③ represent departing of a monomer from the C-unsaturated end, the breaking producing two dimers and departing of a monomer from the saturated end. The horizontal coordinates are bond length changes respect to those in equilibrium structure before depolymerization. M, D, T and S represent monomer, dimer, trimer and saturated end, respectively. The fall of the curves highlighted by the circle in (d) seems violate the general characteristic of the potential energy curve. Its mechanism can be explained (see Figure 4)

从势能面分析中得到验证, 并能够更加深入地理解其解聚反应的机制. 为此, 我们进行了以断键处的C—C共价键拉伸为变量的弛豫势能面扫描, 步长为0.1 Å, 得到了如图3(d)所示典型的C-不饱和PAMS四聚物的断裂位点处的曲线图. 从图中结果可见, 靠近位于C-不饱和端(黑色曲线)处的单体最容易解离, 生成单体(M)和剩余三聚物(T), 且在势能曲线变化过

程, 展现了圆滑的渐变特性, 这很好地体现了PAMS解聚过程存在一个过渡状态(即存在过渡态)的特性, 与我们过去的势能面研究相符合^[18]. 在解聚反应发生后, 势能曲线趋于平滑, 且解离极限的能量与PAMS四聚物的稳定点的能量相差只有 10^{-1} eV量级, 这也充分体现了DFTB方法与DFT方法得到了很好的一致性结论^[18].

从图3(d)中发现了两个有趣的现象. 其一, 从饱和端(S)断裂生成单体(M)和三聚物(T)所展现的势能曲线(曲线③)中可见C—C键断裂所需的能量最大, 体现了饱和端单纯的断裂C—C键, 需要最大程度的吸热. 从自旋布居(图4)的角度来理解, 因为饱和端断裂生成的单体(M)是自旋极化且无法实现自旋闭合的, 如图4(d)所示. 由此, 解离过程导致产生了两个自旋极化态的单体(M)和三聚物(T), 这样的反应过程是不容易发生的, 并且在我们的所有动力学模拟中, 也均没有发现这个断裂现象. 其二, 图3(d)中曲线②所对应的解聚过程. 在这一过程中产物存在两种情况, 一种情况为两个二聚物(D+D), 另一种情况为二聚物(D)和两个单体(M+M). 在初始阶段, 曲线②也像曲线③那样, 随着C—C键的拉伸, 能量升高, 体现了不易发生反应的特点. 但是, 在 ΔD 增加到1.1 Å附近时, 曲线陡然下降, 并靠近了黑色线. 通过自旋布居(图4(b)和(c))分析, 可知道其原因. 图4(b)可见, 在 ΔD 为1.0 Å附近典型结构显示, 此时C—C键解离对应的是2个自旋极化的产物, 类似于图4(d)所展

图4 (网络版彩色)典型的C-不饱和PAMS四聚物的自旋密度. (a) ΔD 在1.3 Å处从C-不饱和端解离单体(M)和剩余三聚物(T)的自旋密度. (b)和(c)分别代表的是 ΔD 在1.0和1.3 Å处从C-不饱和端生成的两个二聚物(D+D)和一个二聚物(D)与两个单体(M+M)的自旋密度. (d) ΔD 在1.3 Å处从饱和端断键生成单体(M)和剩余三聚物(T)的自旋密度. Isovalue=0.002

Figure 4 (Color online) The spin density of typical PAMS tetramer with the C-unsaturated end only. (a) The spin density of dissociated monomer (M) from the C-unsaturated end and the remained trimer (T) with ΔD of 1.3 Å. (b) and (c) represent the spin density of two dimer (D+D) and a dimer (D) with two monomers (M+M) with ΔD of 1.0 and 1.3 Å, respectively. (d) The spin density of the dissociated monomer (M) from the saturated end and the remained trimer (T) with ΔD of 1.3 Å. Isovalue=0.002

示的自旋分布情况, 因此, 此处能量曲线是升高的. 而当 ΔD 增加到1.1 Å附近时, 导致了两个单体生成的自旋闭合过程(图4(c)), 实现的自旋闭合使得系统的能量明显下降, 类似于图4(a)所展示的自旋分布情况. 因此, 曲线陡然发生了变化. 考虑到PAMS解聚过程反应物和产物之间的能量相差很小(我们过去的研究显示^[18], 约只有0.2 eV), 因此, 在我们给定的坐标轴范围(0.0~3.5 eV)内, 当 ΔD 增加1.1 Å附近时曲线②就和曲线①几乎重合了. 通过以上的分析可见, 这一机制也可用于理解PAMS长链结构中, 不饱和一端的倒数第二个C—C键首先发生断裂的情形.

我们进行了温度为550 K时, 两端不饱和PAMS四聚物构象的解聚动力学模拟, 也观测到了单体从链的C-不饱和端依次解离出4个单体(图5)的现象. 在我们之前的理论研究中已经指出, 对于两端不饱和的PAMS四聚物, 其也是C-不饱和端解离单体所需跨越的能垒较低^[18]. 由此, 动力学模拟很好地与势能面研究的结论相符合.

3 结论

本文通过DFTB-D方法, 从原子层次对3种典型的链状PAMS四聚物构象进行了解聚动力学研究. 结果表明, 温度为500~600 K条件下, PAMS解聚均主要发生在链的端部. 电子结构特性分析显示HOMO和LUMO均局域在链未饱和末端, 前线分子轨道的局域性表明了链的端部具有较高的反应活性, 解聚过程是从链的端部开始脱落单体. 此外, 不同温度条件下的动力学模拟结果显示, 温度升高, 原子间热振动剧烈程度增强, 两个碳原子间的共价键相对容易发生断裂, 在相同时间尺度范围内中, 单体相对容易解离, 在一定程度上, 促进反应的发生. 对于两端不饱和PAMS四聚物在温度为550 K的动力学模拟中, 单体从链的C-不饱和端逐一解离出单体, 与我们之前的理论工作结论符合得很好.

高分子材料的降解在实际生产生活中有着重要的应用. 但是, 由于聚合物的降解受到实验条件等多重因素的影响, 使得对理解聚合物的降解过程变得复杂^[11]. 因此, 从理论上探究和解释聚合物的具体降解机理是必不可少的. 我们希望, 当前的理论结果对理解聚合物的降解机理提供有用的帮助, 并促进其在诸多领域实际应用的进展.

图 5 (网络版彩色)典型的两端不饱和PAMS四聚物的解聚动力学过程. 曲线①, ②和③分别表示从链C-不饱和端依次解离出 4 个单体的断键位置处C—C键的键长随时间的演化

Figure 5 (Color online) The dynamic process for depolymerization of typical PAMS tetramer with two unsaturated ends. Three lines represent the bond length changes over simulation time of breaking bonds in three steps started from the C-unsaturated end respectively, where four dissociated monomers are produced in turn

致谢 感谢吉林大学超级计算中心的大力支持.

参考文献

- Göpferich A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*, 1996, 17: 103–114
- Dainton F S, Ivin K J. Reversibility of the propagation reaction in polymerization processes and its manifestation in the phenomenon of a “Ceiling Temperature”. *Nature*, 1948, 162: 705–707
- Madorsky S L. Rates of thermal degradation of polystyrene and polyethylene in a vacuum. *J Polym Sci*, 1952, 9: 133–156
- Madras G, Smith J, McCoy B J. Thermal degradation of poly (α -methylstyrene) in solution. *Polym Degrad Stab*, 1996, 52: 349–358
- Fearon E M, Letts S A, Allison L M, et al. Adapting the decomposable mandrel technique to build specialty ICF targets. *Fusion Sci Technol*, 1997, 31: 406–410
- Zhang Z W, Li B, Tang Y J, et al. Thermal pyrolysis products of poly- α -methylstyrene (in Chinese). *High Power Laser Particle Beams*, 2007, 19: 1321–1324 [张占文, 李波, 唐永建, 等. 聚- α -甲基苯乙烯热降解产物研究. *强激光与粒子束*, 2007, 19: 1321–1324]
- Zhang Z W, Qi X B, Li B. Properties and fabrication status of capsules for ignition targets in inertial confinement fusion experiments (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2012, 61: 145204 [张占文, 漆小波, 李波. 惯性约束聚变点火靶靶丸特点及制备研究进展. *物理学报*, 2012, 61: 145204]
- Ferriol M, Gentilhomme A, Cochez M, et al. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): Modelling of DTG and TG curves. *Polym Degrad Stab*, 2003, 79: 271–281
- Deguine V, Menasche M, Ferrari P, et al. Free radical depolymerization of hyaluronan by maillard reaction products: Role in liquefaction of aging vitreous. *Int J Biol Macromol*, 1998, 22: 17–22
- Woo O S, Kruse T M, Broadbelt L J. Binary mixture pyrolysis of polystyrene and poly(α -methylstyrene). *Polym Degrad Stab*, 2000, 70: 155–160
- Kalampounias A G, Andrikopoulos K S, Yannopoulos S N. Probing the sulfur polymerization transition *in situ* with Raman spectroscopy. *J Chem Phys*, 2003, 118: 8460–8467
- Ho Y K, Doshi P, Yeoh H K, et al. Modeling chain-end scission using the Fixed Pivot technique. *Chem Eng Sci*, 2014, 116: 601–610
- Madras G, McCoy B J. Distribution kinetics for polymer mixture degradation. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 352–357
- Sterling W J, Walline K S, McCoy B J. Experimental study of polystyrene thermolysis to moderate conversion. *Polym Degrad Stab*,

- 2001, 73: 75–82
- 15 Tobita H. Polymer distribution change during irreversible depolymerization by chain-end scission. *Theor Simul Macromol*, 2007, 16: 399–406
- 16 Malhotra S, Baillet C, Minh L, et al. Thermal decomposition of poly- α -methylstyrene. *J Macromol Sci-Chem*, 1978, 12: 129–147
- 17 Richards D H, Salter D A. Thermal degradation of vinyl polymers I—Thermal degradation of polystyrene-poly(α -methylstyrene) mixtures. *Polymer*, 1967, 8: 127–138
- 18 Yu T, Gao Y, Wang B, et al. Depolymerization of free-radical polymers with spin migrations. *Chem Phys Chem*, 2015, 16: 3308–3312
- 19 Glowacki D R, Harvey J N, Mulholland A J. Taking Ockham's razor to enzyme dynamics and catalysis. *Nat Chem*, 2012, 4: 169–176
- 20 Xie Y, Wang T T, Liu X H, et al. Capture and conversion of CO₂ at ambient conditions by a conjugated microporous polymer. *Nat Commun*, 2013, 4
- 21 Meng Y, Wu Q, Chen L, et al. Signatures in vibrational and UV-visible absorption spectra for identifying cyclic hydrocarbons by graphene fragments. *Nanoscale*, 2013, 5: 12178–12184
- 22 Song R, Wangmo S, Xin M, et al. Anomalous stability of graphene containing defects covered by a water layer. *Nanoscale*, 2013, 5: 6767–6772
- 23 Wangmo S, Song R, Wang L, et al. Strong interactions and charge transfers between a charged benzene molecule and multilayer graphenes. *J Mater Chem*, 2012, 22: 23380–23386
- 24 Elstner M, Frauenheim T, Suhai S. An approximate DFT method for QM/MM simulations of biological structures and processes. *J Mol Struc: Theochem*, 2003, 632: 29–41
- 25 Elstner M, Porezag D, Jungnickel G, et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys Rev B*, 1998, 58: 7260
- 26 Krüger T, Elstner M, Schiffels P, et al. Validation of the density-functional based tight-binding approximation method for the calculation of reaction energies and other data. *J Chem Phys*, 2005, 122: 114110
- 27 Rappé A K, Casewit C J, Colwell K, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10024–10035
- 28 Zhechkov L, Heine T, Patchkovskii S, et al. An efficient a posteriori treatment for dispersion interaction in density-functional-based tight binding. *J Chem Theory Comp*, 2005, 1: 841–847
- 29 Řeha D, Kabeláč M, Ryjáček F, et al. Intercalators. 1. Nature of Stacking Interactions between Intercalators (Ethidium, Daunomycin, Ellipticine, and 4', 6-Diaminide-2-phenylindole) and DNA Base Pairs. *Ab Initio Quantum Chemical, Density Functional Theory, and Empirical Potential Study*. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 3366–3376
- 30 Yang Z, Wang Z, Tian X, et al. Amino acid analogues bind to carbon nanotube via π - π interactions: Comparison of molecular mechanical and quantum mechanical calculations. *J Chem Phys*, 2012, 136: 025103
- 31 Martyna G J, Tuckerman M E, Tobias D J, et al. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Mol Phys*, 1996, 87: 1117–1157
- 32 Aradi B, Hourahine B, Frauenheim T. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 5678–5684

Depolymerization dynamics study of poly-alpha-methylstyrene

YU TianRong^{1,2}, JIANG WanRun^{1,2}, WANG Bo^{1,2}, ZHANG ZhanWen³, CHEN SuFen³, LI Bo³,
TANG YongJian³ & WANG ZhiGang^{1,2}

¹*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China;*

²*Jilin Provincial Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy, Jilin University, Changchun 130012, China;*

³*Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

Polymers are macromolecules composed of repeated monomer subunits, which construct the fabulous world of DNA, protein, cellulose, rubber, plastic, etc. and possess crucial positions in fields like life science, chemistry industry and material preparation with special demands. However, the performance of polymer would decay because of the influence of environment effects and even be depolymerized. While under particular scenarios, such a decomposition process might be valuable. Poly-alpha-methylstyrene (PAMS) is the substrate materials for preparing glow discharge polymer (GDP) shell which coats the fuel target for inertial confinement fusion. The key step for its involvement is to depolymerize into single molecules under high temperature so that it can escape through the space among GDP molecules which has deposited on it, and then leaves only the GDP shell. Besides of this special application, the atomic level understanding of depolymerization processes is also at the key position to modulate other reactions involving polymer materials. Here, through molecular dynamic simulation based on density functional tight-binding methods containing dispersion correction (DFTB-D), we demonstrate the typical dissociation of sequential poly-alpha-methylstyrene (PAMS) tetramer fragments with unsaturation on both ends, on the C- end and on the CH₂- end, respectively. DFTB method we used here is an approximation based on the second order expansion of the density functional theory (DFT) total energy with respect to charge density variation relative to a chosen reference density. It promotes the efficiency of DFT method around two to three orders meanwhile remains acceptable precision for electronic structure calculation and large-scale quantum dynamic simulations. The reliability of the method has been admitted in massive researches, especially those on carbon-based molecules and organic systems. Our results show, with the temperature of 500 and 600 K, the dissociation of PAMS fragments is implemented by depolymerization processes, where monomers separate from one of the unsaturated ends one by one, and rising temperature could reasonably accelerate the reaction. Further simulations of a longer hexamer PAMS fragment under 600 K indicates the length effect won't cause qualitative influence on the depolymerization process. The electronic structures of these three fragments indicate both the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are localized at the bond-breaking unsaturated ends, which supports the prediction of dynamic simulations for reaction sites. Furthermore, the DFTB-D electronic structure calculations following the C—C bond breaking steps at different possible sites along the backbone chain also show the preference of the reaction to unsaturated end sites, from the view of potential energy surface. Spin distribution analysis also reflects the energy curves respect to the different depolymerization processes are closely related to the spin-polarized electronic structures of corresponding products. These results give a representative atomic-level prospect about the decomposition process of sequential PAMS under high temperature with detailed interpretation on the reaction site preference and order, which may be informative for preparation of relative device. Besides, we hope this theoretical study could offer a fundamental reference for understanding the mechanism of decomposition for polymer materials beyond PAMS and spread across the wonderful microscopic world.

poly-alpha-methylstyrene, depolymerization, dynamics, spin polarization, atomic level

doi: 10.1360/N972016-00033