

线型缩聚反应的计算机模拟

刘 迪¹, 张华枫², 陆 云^{1,*}

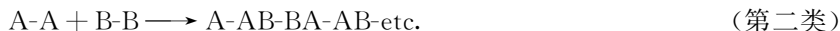
(1. 南京大学化学化工学院, 南京 210093; 2. 西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

摘要:缩聚反应是一类重要的高分子合成方法。其中最简单的反应为线型缩聚体系, 它可分为两类, 分别是含有两个可缩合的官能团的单体或单体对进行的相互缩合的体系。Flory 在上世纪四十年代采用统计方法对该缩聚体系做过系统的理论研究, 并在官能团等活性的假定下提出了著名的 Flory 分布函数, 由此揭示了反应体系中数均聚合度 $\overline{x_n}$ 、重均聚合度 $\overline{x_w}$ 、不同聚合度分子的分布情况与反应程度 p 的关系。本文利用计算机模拟的方法, 同样在官能团等活性的假定下模拟了线性缩聚反应的全反应过程, 所得到的结果与用统计方法所得到的结果完全一致。本方法是对整个真实反应过程的直观模拟, 对研究相似的以逐步聚合反应机理进行的反应具有普适性, 并具有可拓展到模拟更真实的粘性聚合体系以及研究反应动力学的潜力。

关键词:线型缩聚反应; 计算机模拟; Flory 分布函数

我们在“高分子化学反应中几率效应的计算机模拟”^[1]一文中曾介绍过一种计算机编程模拟高分子反应的方法, 模拟了高分子相邻官能团两两无规反应体系, 该方法的基本出发点是只模拟一根分子链的反应, 而这根分子链的状况可以代表整个反应体系所有分子链的状况。但是, 如果反应体系中的分子链大小发生变化且差异较大时, 我们必须采用另一种思路和策略来模拟反应。例如, 取反应模型相对简单和理想化的缩聚体系作为研究对象, 我们可以把整个反应过程分解成很多十分微小的过程, 在每个这样的微小过程中使反应体系中的分子按照一定的简单规律进行反应。本文就以在官能团等活性假设下的线型缩聚反应为切入点, 介绍利用计算机编程实现模拟此类反应的方法。

简单的线型缩聚反应可以归为两类: 第一类是自身含有两种不同类型官能团的单体(如羟基酸或氨基酸)的缩聚; 第二类是两种各自含有相同双官能团的单体(如二元酸和二元醇)之间的缩聚。这两类反应可以简单地表示如下:



其中 A、B 分别表示两种不同的官能团, BA 或 AB 表示由它们之间的缩合反应所形成的连接。

对于第一类反应我们可以利用 Flory 提出的方法来得到基本的分布函数^[2,3]。其基本思路是通过引入反应程度 p , 即已参与反应的官能团占总官能团的分数, 就可以算出反应体系中生成 x 聚体的概率。当反应程度为 p 时, 生成 BA 连接的概率为 p , 而连续生成 $x-1$ 个连接的概率为 p^{x-1} , 不生成连接的概率为 $1-p$ 。要计算得到生成一个 x 聚体的概率, 只需将连续生成 $x-1$ 个连接的概率与不形成连接的概率相乘即可。若以 N 和 N_x 分别代表体系中总的分子数和 x 聚体的分子数, 则:

$$p_x = \frac{N_x}{N} = p^{x-1} (1-p)$$

这就是 Flory 数量分数分布函数^[2,3], 由 $N = N_0 (1-p)$, N_0 为反应单体总数, 可得:

$$N_x = N_0 (1-p)^2 p^{x-1}$$

若忽略端基的质量, 则可写出质量分数分布函数 w_x :

$$w_x = x(1-p)^2 p^{x-1}$$

收稿: 2011-05-24; 修回: 2011-08-18;

基金项目: 国家自然科学基金(20974043);

作者简介: 刘迪, (1988-) 男, 南京大学化学化工学院在校本科生;

* 通讯联系人: E-mail: yunlu@nju.edu.cn, Tel: 025-83686423.

由此,还可进一步得出数均聚合度、重均聚合度以及多分散性指数分别为:

$$\overline{x_n} = \frac{1}{1-p}, \overline{x_w} = \frac{1+p}{1-p}, d = \frac{\overline{x_w}}{\overline{x_n}} = 1+p$$

第二类反应则存在两种情况,即起始原料配比分别为 A-A 与 B-B 等当量和 A-A 与 B-B 不等当量。当 A-A 与 B-B 等当量时,由第一类反应推导的结论依然成立。当 A-A 与 B-B 不等当量时,不妨设反应初 A-A 与 B-B 分子数的比值为 r ,且 $r < 1$ 。这样,在聚合反应中将会出现三种类型的聚合物分子链:

(A-AB-B)_x AB 型; (A-AB-B)_xA-A AA 型; B-B(A-AB-B)_x BB 型。

不难发现,AB 型分子链的单元数只能为偶数,而 AA 和 BB 型分子链的单元数只能为奇数。Flory 利用类似的思路对这类反应进行了推导,由于推导过程较为复杂^[4],这里只给出最终结果:

$$\begin{aligned} p_x(\text{AB}) &= p^{x-1} r^{x/2} \left[\frac{2(1-p)(1-rp)}{(1+1/r-2p)r} \right], w_x(\text{AB}) = xp^{x-1} r^{x/2} \frac{2(1-p)(1-rp)}{1+r} \\ p_x(\text{AA}) &= p^{x-1} r^{x/2} \left[\frac{(1-p)^2 r^{-1/2}}{1+1/r-2p} \right], w_x(\text{AA}) = xp^{x-1} r^{x/2} \left[\frac{(1-p)^2 r^{-1/2}}{1+r} \right] \\ p_x(\text{BB}) &= p^{x-1} r^{x/2} \left[\frac{(1-rp)^2 r^{-3/2}}{1+1/r-2p} \right], w_x(\text{BB}) = xp^{x-1} r^{x/2} \left[\frac{(1-rp)^2 r^{-3/2}}{1+r} \right] \end{aligned}$$

其中的 p 为反应体系中 A 基团的反应程度。

Flory 对上述两类线型缩聚反应的处理是建立在概率统计的概念之上的,其结论虽有着具体的数学表达形式,但不能直观地体现反应进行的实际情况。本文拟用计算机编程同样在官能团等活性假设下实现对这两类线型缩聚反应的模拟,并且将其结果与概率统计方法所得结果进行比较,最后对于该方法可能完成的拓展应用进行讨论。

1 模型建立与程序模拟

我们首先介绍第一类线型缩聚反应的模拟是怎样用程序实现的。整个反应过程可被分解成大量的很微小的量 g ,例如分解成 10^8 个每步反应进程的 $g=10^{-8}$ 微小量,每个微小量对应着程序的一个循环,由这些离散的微小量完成对于整个反应连续过程的模拟。在定义了反应体系的 N_0 (如 10^{23}) 并准备进行反应的模拟时,我们需要解决的问题是如何实现每个微小反应进程所对应的反应。由于最初体系只有聚合度为 1 的单体,假设 p_i 是此时聚合度为 i 的分子的数量分数,那么此时 $p_1=1$,这时在进行反应进程为 g 的过程时,对应的反应都是发生在聚合度为 1 的单体之间的,所以聚合度为 1 的单体将要变化的量为 $t_1 = -2p_1^2 g N_0$,而聚合度为 2 的单体将要变化的量为 $t_2 = p_1^2 g N_0$,每次循环结束前,将数值更新为下次循环做准备,即:

$$N_i = N_i + t, \quad N = N - g N_0, \quad p_i = \frac{N_i}{N}, \quad t_i = 0$$

其中 N_i 、 p_i 、 t_i 分别为 i 聚体的总分子数、数量分数和该次反应中的分子数的变化数,而 N 为体系中分子总数,很显然,其初值为 N_0 。以后每个循环结束后都需要对数值作上述的更新。

当进入后面的循环后,由于体系中分子聚合度不再一样,情况就变得较为复杂,对于 i 聚体和 j 聚体的反应,会有如下两种情况:

$$\begin{cases} t_{i+j} = t_{i+j} + 2p_i p_j g N_0, & t_i = t_i - 2p_i p_j g N_0, & t_j = t_j - 2p_i p_j g N_0 & (i \neq j) \\ t_{i+j} = t_{i+j} + p_i p_j g N_0, & t_i = t_i - 2p_i^2 g N_0 & & (i = j) \end{cases}$$

此时,为了防止产生过多的生成概率很小的聚合物,需要设定一个条件,即只有在 $p_i p_j$ 大于某个临界概率 l 时(如 10^{-8})才可以按上面给出的式子求算,否则按 0 来处理。这个近似处理是很必要的,否则将会产生过多的实际上生成概率太小的聚合物以至于超出计算机运算能力。

如此循环,直至反应程度 p 到达某个上限时(如 $p=0.997$)反应结束。需要指出的是,程序无法模拟到反应程度为 1,因为此时反应体系中每个分子的聚合度的范围将会是从 1 到无穷,而计算机的内存却是有限的。并且可以发现,本程序对于反应的准确程度与两个参数有关,即将反应过程分解成微小量 g 和聚合物生成的临界概率 l ,这两个参数越小则会越接近理想的反应情况。通过进一步对反应过程中数

据进行处理,可以得到任意反应程度时体系的数均聚合度、重均聚合度以及多分散性指数等特征。

模拟第二类反应的程序大体思路与上述的程序类似,但有两处略有不同。第一,由于反应过程中有三种类型的分子链,能够进行反应的情况共有四种,并不是任意两条分子链都可以相互反应;第二,正是由于这种反应的特殊性,所以在每一微量的反应过程中反应分子链的概率的算法与上面的程序也不同,这时需要引入表示概率的变量 $p_{A,i}(AA)$ 、 $p_{B,i}(BB)$ 、 $p_{A,i}(AB)$ 以及 $p_{B,i}(AB)$,下标 i 表示分子链的聚合度,括号里面的 AA、BB 或 AB 表明是哪种类型的分子链, p_A 或 p_B 表示该类分子链的链端 A 或 B 基团占有链的 A 或 B 基团的比例。于是,我们可以得到反应物分子或产物分子变化数的改变值 Δt :

$$\Delta t = \begin{cases} 2p_{A,i}(AA)p_{B,j}(AB)gN_{AA,0} & (A-AB-B)_{\frac{i-1}{2}}A-A + (A-AB-B)_{\frac{j}{2}} \longrightarrow (A-AB-B)_{\frac{i+j-1}{2}}A-A \\ 2p_{A,i}(AA)p_{B,j}(BB)gN_{AA,0} & (A-AB-B)_{\frac{i-1}{2}}A-A + B-B(A-AB-B)_{\frac{j}{2}} \longrightarrow (A-AB-B)_{\frac{i+j}{2}} \\ 2p_{A,i}(AB)p_{B,j}(AB)gN_{AA,0} & (A-AB-B)_{\frac{i}{2}} + (A-AB-B)_{\frac{j}{2}} \longrightarrow (A-AB-B)_{\frac{i+j}{2}} \\ 2p_{A,i}(AB)p_{B,j}(BB)gN_{AA,0} & (A-AB-B)_{\frac{i}{2}} + B-B(A-AB-B)_{\frac{j}{2}} \longrightarrow B-B(A-AB-B)_{\frac{i+j}{2}} \end{cases}$$

其中 $N_{AA,0}$ 为反应初单体 A-A 的分子数量。若为产物分子链,则在一个循环中其变化值 t 应加上 Δt ,若为反应物分子链,则 t 应减去 Δt 。

除了上述的两处不同之外,模拟第二类反应的程序与模拟第一类反应的程序的实现的循环过程以及近似方法基本一样。同样,最终也能得到反应体系的分子量分布情况。两个程序的源代码均用 C++ 语言^[5]写成,并且用 Dev-C++(V. 4. 9. 9. 4)编译器将源代码编译成可执行(exe)文件。

2 程序运行结果以及与 Flory 统计方法的比较

图 1 是第一个程序在设定参数 $g=10^{-8}$ 和 $l=10^{-8}$ 的条件下运行的结果以及与 Flory 分子量分布函数的比较。由图 1 可以看出,程序模拟的结果与 Flory 函数完全一致。这很好理解,因为该程序的算法和 Flory 分布函数都是建立在官能团等活性假定的基础上的。此外,对于程序得到的数均聚合度、重均聚合度以及多分散性指数等结果在 p 小于 0.99 时也与利用 Flory 统计方法得到的完全一致。但是,随

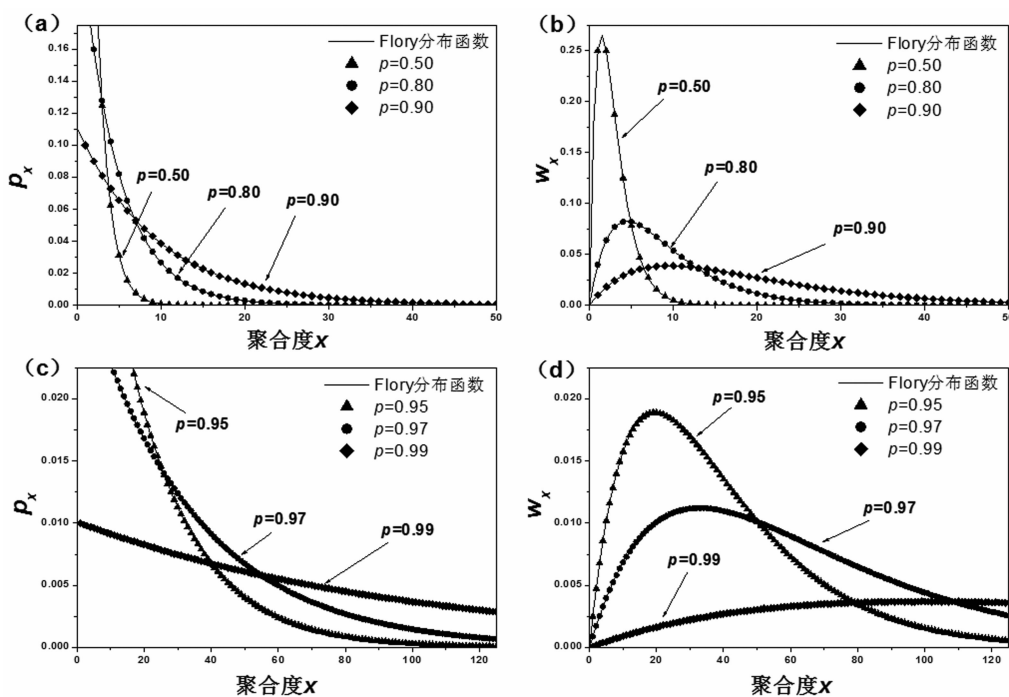


图 1 不同反应程度 p 时线型聚合物的数量分布 (a)、(c) 和质量分布 (b)、(d) 以及与 Flory 分布函数的比较

Figure 1 Molecular-weight distributions for linear condensation polymers at several different extents of reaction p

(a), (c) on a number basis and (b), (d) on a weight basis compared with Flory distribution functions

着 p 进一步增加,会出现一定的偏差,例如在 p 等于 0.997 时,通过程序计算得到的数均聚合度、重均聚合度以及多分散性指数与 Flory 统计方法的相对偏差分别为 -0.004 、 -0.02 和 -0.04 ,造成这种偏差的原因与程序实现的方法有关,即以有限多的微小量模拟了连续的过程和忽略了生成概率太低的聚合物分子。但是对于真实的反应体系,在 p 很大时其分子量及其分布与 Flory 统计方法预测相差也很大,这是由于反应体系不再近似满足官能团等活性假定所造成的。事实上,通过引入一些特定的参数,可以使程序更好地反映真实的反应情况,这一点将在下面加以介绍。

图 2 和图 3 分别为第二个程序模拟(参数 $g=10^{-8}$ 和 $l=10^{-8}$)反应在 $r=0.5$ 和 $r=0.8$ 时的质量分布以及与 Flory 分子量分布函数的比较。由图 2 和图 3 可以看出,程序模拟的结果与 Flory 函数完全一致。此外,程序模拟的数量分布以及其他 r 值情况下所得的结果都与 Flory 分布函数一致,由于篇幅有限,本文略去了这些结果。同时,由图 2 和图 3 的结果可以发现在一种单体过量的情况下的第二类线型缩聚反应的一些特点。首先, r 越远离 1,则反应体系中 AA 型和 AB 型分子链的比例下降得越快。其次,随着反应的进行(p 的增大),体系中的 BB 型分子链越来越占有主导地位,直到 $p=1$ 时,体系中完全是 BB 型分子链。

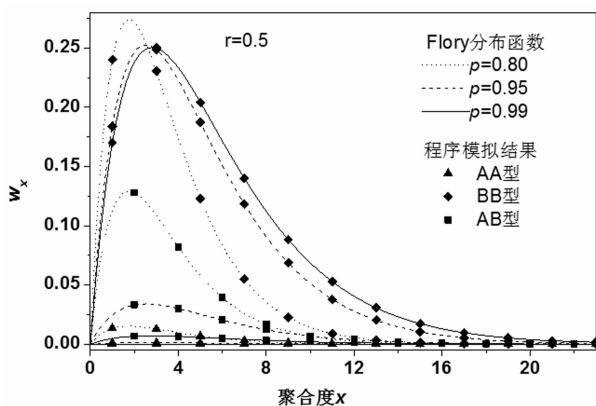


图 2 单体 B-B 过量 100% 时($r=0.5$)不同反应程度 p 下的质量分布以及 Flory 分布函数的比较

Figure 2 Weight fraction distributions for a 100% excess of B-B monomers ($r=0.5$) at several different extents of reaction p compared with Flory distribution functions

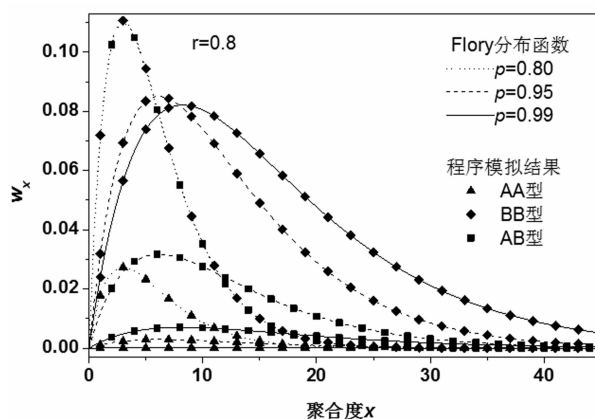


图 3 单体 B-B 过量 25% 时($r=0.8$)不同反应程度 p 下的质量分布以及 Flory 分布函数的比较

Figure 3 Weight fraction distributions for a 25% excess of B-B monomers ($r=0.8$) at several different extents of reaction p compared with Flory distribution functions

通过对于程序实现过程和结果有了充分了解后我们可以发现,程序所得结果与 Flory 统计方法得到的结果是一致的,而且虽然不能像 Flory 分布函数一样给出具体的数学表达式,但是程序模拟全面展现了反应体系中所实际进行的反应过程,对问题的描述更加直观而不仅是抽象的数学推导。

3 该程序的推广应用

以上讨论是建立在官能团等活性假设的基础上进行的,这是该程序的最简单应用。对于不同的官能团反应,该程序具有普适性。然而,该程序如果再引入适当的实验参数可以对于更加复杂的反应体系进行模拟。

在实际的缩聚反应过程中,随着平均分子量的增加,体系粘度会有显著的变化,这样会造成高分子量的分子与低分子量的分子的官能团活性有很大的变化。如果这时我们对体系引入一个反映粘度变化的参数,并对每种聚合度分子的反应概率进行适当调整,这样可以得到更加符合真实反应体系的结果,这一点是 Flory 统计方法无法完成的。

由于该程序的运行走遍了整个反应过程,因此如果在程序中引入代表反应速率常数的参数,这样可以对反应的动力学进行模拟。此外,该程序编写的思路可以应用到体型缩聚反应中去,这时要对程序所运用的数据结构做一些改变,这样就可以得到体型缩聚反应过程中的一些特征,例如对于凝胶点的预测。

4 结束语

本文利用计算机编程实现了在官能团等活性假定下对两类简单的线型缩聚反应的模拟,所得结果与 Flory 统计方法所得结果一致。同时,本文的方法更具有直观性和可拓展性的优点。根据不同的研究对象,即高分子的相邻官能团两两无规反应体系^[1]及本文的线型缩聚反应体系,我们已经提供了两种截然不同的模拟高分子反应的方法,一种是模拟可以代表整个体系的单个分子的反应,另一种是通过将连续的反应过程分解成有限的微小过程模拟无数分子的逐步反应。由于高分子反应体系具有一定的规律性,这就使得计算机程序可以作为一种有力的工具来对反应过程进行模拟,从而提供对我们有用的信息。本文是学生积极参与课程学习及讨论、充分发挥主观能动性思考并进行有益的探索的体现,同时,也为有兴趣学习和开展理论计算研究的学生及相关人员提供了入门的思考和实例。

参考文献:

- [1] 刘迪,张华枫,陆云. 高分子通报,2011(6): 95~100.
- [2] 余学海,陆云. 高分子化学. 南京:南京大学出版社,1994.
- [3] Flory P J. Chem Rev,1946,39(1): 137~197.
- [4] Flory P J. J Am Chem Soc,1936,58(10): 1877~1885.
- [5] Lippman S B, Lajoie J, Moo B E 著. C++ Primer(第4版),李师贤等译. 北京:人民邮电出版社,2006.

Computer Modeling of Linear Condensation Polymerization

LIU Di¹, ZHANG Hua-feng², LU Yun^{1,*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Department of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Condensation polymerization is one of the most important methods employed to synthesize polymers. The simplest case of condensation polymerization is linear condensation polymerization, which can be categorized into two types and involves the reaction between monomers, or pair monomers, bearing two condensable functional groups. This reaction system has been systematically studied with statistical method by Flory in the 1940s and, under the postulate of equal reactivity of all functional groups, the famous Flory Distribution Functions were derived. These functions revealed the relationship between the properties of reaction system such as number-average degree of polymerization $\overline{x}_n$, the weight-average degree of polymerization $\overline{x}_w$ and molecular weight distributions and the extent of reaction p . In this article, under the postulate of equal reactivity of all functional groups, the processes of two types of linear condensation polymerizations were modeled by computer programming. The result gained agreed with that of Flory's statistical method. Our method rendered a comparably more vivid picture of the whole process of real reaction and had the potential to be expanded to simulate the real viscous polymerization and to study the kinetics of the reaction system.

Key words: Linear Condensation Polymerization; Computer Modeling; Flory Distribution Functions