

教 学

"分子的性质"软件用于高分子科学教学实验

何平笙¹, 杨小震²

(1. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥, 230026;

2. 中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

近年来, 由计算机主宰的能够模拟真实发展体系的结构与行为的方法形成了一个全新的领域, 这就是"分子模拟"。随着计算机技术的迅速发展, 已有大量计算机软件用于高分子科学中的链结构、凝聚态结构、Monte Carlo 模拟以及聚合物材料设计等。但至今还没有用计算机开设高分子教学实验的报道。作者认为, 与传统的动手实验相比, 高分子教学中的计算机实验无疑将在直观性和兴趣性方面有它独特之处。本文介绍作者用"分子的性质"(简称 MP) 软件开设的两个高分子实验。

1 用"分子的性质"软件构建全同立构聚丙烯分子、聚乙烯分子并计算它们末端的直线距离

1.1 实验目的

(1) 了解用计算机软件模拟大分子的"分子模拟"方法;(2) 学会用"分子的性质"软件构造聚丙烯、聚乙烯大分子;(3) 计算主链含 100 个碳原子的聚丙烯、聚乙烯分子末端的直线距离。

1.2 实验原理

C—C 单键是 σ 键, 其电子云分布具有轴对称性。因此, σ 键相连的两个碳原子可以相对旋转而不影响电子云的分布。原子或与原子团周围单键内旋转的结果将使原子在空间的排布方式不断地变换。长链分子主链单键的内旋转赋予高分子链以柔性, 致使高分子链可任取不同的卷曲程度。高分子链的卷曲程度可以用高分子链两端点间直线距离—末端距来度量, 高分子链卷曲越厉害, 末端距越短。高分子长链能以不同程度卷曲的特性称为柔性。高分子链的柔性是高聚物高弹性的根本原因, 也是决定高聚物玻璃化转变温度高低的主要因素。高分子链的末端距是一个统计平均值, 通常采用它的平方的平均, 叫做均方末端距 $\bar{h}^2$, 通常是用高分子溶液性能的实验来测定的。

"分子的性质"是用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子的结构与行为, 进而模拟分子体系的各种物理和化学性质。分子模拟法不但可以模拟分子的静态结构, 也可以模拟分子的动态行为(如分子链的弯曲运动, 分子间氢键的缔合作用与解缔行为, 分子在表面的吸附行为以及分子的扩散等)。该法能使一般的实验化学家、实验物理学家方便地使用分子模拟方法在屏幕上看到分子的运动, 象电影一样逼真。

1.3 实验装备

(1) CPU 386 以上计算机, 5 兆以上的硬盘;(2) VGA 以上显示器;(3) 鼠标器;(4) DOS 3.30 以上, 运行于 386 增强模式下的 Windows 3.1;(5) MP (Molecular Properties) 软件(3 张 1.44 兆软盘)。

1.4 实验步骤

1.4.1 学习鼠标器功能 鼠标器左键:可以选中光标对准的一个原子,屏幕上用红色的十字表示选中的原子,如果该原子已被选中,按此键将使该原子取消选中;

鼠标器右键:按此键并保持,光标将变为。这时如果上下移动鼠标器,分子图形将沿着通过分子中心的水平轴旋转;如果左右移动鼠标器,图形将沿通过分子中心的垂直轴旋转;

[Shift]+鼠标器左键:按下此组合键可以选中该原子所在的分子。如果该分子已被选中,按此键将使该分子取消选中;

[Shift]+鼠标器右键:按下此组合键并保持,光标将变为。这时如果绕分子中心移动鼠标器,分子图形将沿着通过分子中心且垂直屏幕的轴旋转;

[Ctrl]+鼠标器左键:按下此组合键并保持,光标将变为。这时如果移动鼠标器,分子图形将沿屏幕平面移动;

[Ctrl]+鼠标器右键:按下此组合键并保持,光标将变为。这时如果向上移动鼠标器,分子图形将放大,如果向下移动鼠标器,分子图形将缩小。

1.4.2 几个菜单窗口



1.4.3 构建全同立构聚丙烯分子 从主菜单窗口中选择[Build],出现构造[Build]菜单窗口,再选择[Add]出现有各分子片段的窗口,从中选取乙基片段,用鼠标器标亮其中的一个氢原子,从[Add]菜单窗口中选取甲基片段,至此完成了丙烷分子的构建。重复以下的操作:用鼠标器标亮其中的一个氢原子,从[Add]菜单中选择甲基和乙基片段,即可完成丙烯分子的构建。

构建完聚丙烯分子结构模型之后,从主菜单窗口中选择[Build]再选择[Change],用鼠标器标亮扭转角的4个原子。将Torsion角调整为180、60、180、60、...即TG TG...的构型,即可得到全同立构聚丙烯的分子结构模型。

构建100个碳原子的全同立构和无规立构聚丙烯分子,标亮第一和最后一个碳原子,选择[Analyse],再选择[Measure],这时得到的数据即是该聚丙烯分子的末端距离(由于分子不够长,这不是统计上的末端距)。比较全同立构分子和无规立构分子末端距离的大小。

1.4.4 构建聚乙烯分子 用与3中相同的步骤构建若干个含50个碳原子的无规线团聚乙烯分子,计算它们的末端距离。从中来理解C-C键内旋转引起的分子卷曲程度。

2 用"分子的性质"软件计算聚丙烯酸甲酯的构象能量

2.1 实验目的

1. 了解用计算机软件计算大分子分子参数的方法; 2. 学会用“分子的性质”软件构造聚丙烯酸甲酯; 3. 用“分子的性质”软件计算聚丙烯酸甲酯构象能量。

2.2 实验原理

由于 C—C 单键的内旋转, 使得大分子长链具有了所谓的柔性。长链分子的柔性是高聚物特有的属性, 是橡胶高弹性的根由, 也是决定高分子形态的主要因素, 对高聚物的物理力学性能有根本的影响。高分子链相邻链节中非键合原子间相互作用—近程相互作用的存在, 总是使实际高分子链的内旋转受阻。分子内旋转受阻的结果是使高分子链在空间所可能有的构象数远远小于自由内旋转的情况。受阻程度越大, 可能的构象数目越少。因此高分子链的柔性大小就取决于分子内旋转的受阻程度。再有, 高分子链由一种构象转变到另一种构象时, 各原子基团间的排布发生相应的变化, 其间相互作用能也随之改变。

大多数柔性大分子可以在一系列不同的构象态之间变化。因此比较柔性分子的重要任务之一就是进行构象态的比较, 尽管大部分的构象态是那些具有低能量的构象态, 但是并不是说只有低能量的构象态才能参加分子间的相互作用。

分子模拟法不但可以模拟分子的静态结构, 也可以模拟分子的动态行为(如分子链的弯曲运动, 分子间氢键的缔合作用与解缔行为, 分子在表面的吸附行为以及分子的扩散等)。还能应用分子力学及分子动力学来进行分子动态的计算。

2.3 实验装备

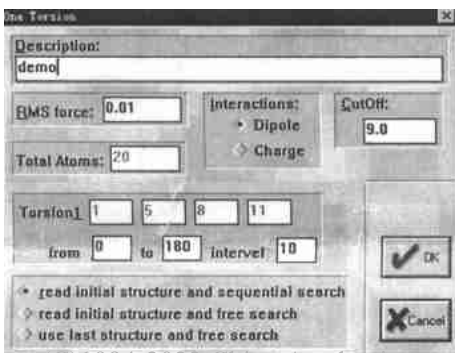
与实验 1 相同。

2.4 实验步骤

- (1) 和(2) 均与实验 1 相同
- (3) 构建聚丙烯酸甲酯分子

从主菜单窗口中选择[Build], 出现构造[Build]菜单窗口, 再选择[Add]出现有各分子片段的窗口, 从中选取乙基片段, 用鼠标器标亮其中的一个氢原子, 从[Add]菜单窗口中选取—COOH 片段, 再标亮—COOH 上的氢原子, 选加上—CH₃ 片段, 至此完成了丙烯酸甲酯分子的构建。重复以下的操作: 用鼠标器标亮其中的一个氢原子, 从[Add]菜单中选择乙基和—COOH 片段, 即可完成聚丙烯酸甲酯分子片段的构建。

构建完聚丙烯酸甲酯分子片段结构模型之后, 从主菜单窗口中选择[Conformation], 用鼠标器标亮扭转角的 4 个原子, 按[Torsion one]后再按[Torsion RUN], 即出现如下所示的对话框: 对话框中出现的是关于所建分子进行构象能计算时所需选择的参数, 如评价力函数(RMS force) 分子间相互作用的选择: 偶极相互作用(Dipole) 还是静电相互作用(Charge), 距离截断功能的限定距离

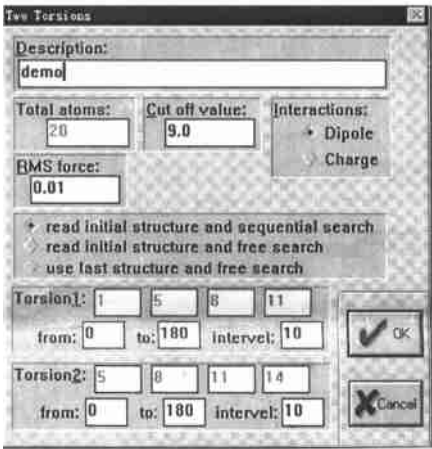


(Cut off value), 在 Torsion 1 中所显示的数字表示所选定扭转角原子的原子序号。从对话框中还可以设定进行构象能计算时扭转角的起始角度及间断角度。对话框最下端的[read initial structure and sequential search], [read initial structure and free search], [use last structure and free search] 分别表示读入初始结构并按顺序查找, 读入初始结构并自由查找, 读入最终结构并自由查找, 在进行构象计算时选择其中一项即可。扭转角的范围是从—180°到 180°。

若要计算两个扭转角,则在选择[Torsion one]-之后,用鼠标器选中第二个扭转角的 4 个原子,再按[Torsion RUN],在屏幕上即出现如下的对话框:

对话框中各参数的意义同上,输入相应的参数后,选择[OK]即可。当程序完成计算构象能之后,若想查看计算的结果,可调用 Conformer.out 文本文件,文件中有三列数据,分别对应扭转角 1(Φ_1),扭转角 2(Φ_2)和构象能(E)。

上述两个实验自 1996 年开设以来,学生反映良好。屏幕上大分子链和三维空间的旋转栩栩如生,有以前用实体分子模型达不到的效果。同时学生对做实验的兴趣大增,争着亲自在计算机上操作。并且由于此类实验一旦计算机和软件具备,平时几乎不需要维持费,对实验教学也是十分有利的。



参考文献:

[1] 马德柱,何平笙,徐种德,周漪琴·高聚物的结构与性能·第二版,北京:科学出版社,1995.
[2] 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.
[3] 杨小震,赵亚东,陆群·MP 分子的性质(分子模拟软件)·1995.

(上接第 72 页)

[100] 徐卫兵·中国胶粘剂,1994,3(4):5.
[101] Yu J, He J·Polymer, 2000, 41:891.
[102] 余坚,何嘉松·高分子学报,1999,(5):513.
[103] 余坚,何嘉松·高分子学报,1999,(1):87.
[104] 于晓强,王静媛等·高分子学报,1998,(1):26.
[105] 张晓民,李丽霞等·中国塑料,1996,10(4):26.
[106] 张晓民,李丽霞等·高分子材料科学与工程,1997,13(3):51.
[107] Lin C W·J Mater Sci Lett, 1993, 12:612.
[108] Fujiyama M, Kawasaki Y, et al·Kobunshi Ronbunshu, 1992, 49(2):97.

Modification of Polyolefin by Chemical Grafting

YU Jian, HE Jia-song

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Modification of non-polar polyolefins with polar monomers is a good way to expand the application of polyolefins. In this paper, the methods of chemical grafting of polyolefins were reviewed, including solution grafting, melt grafting and solid state grafting. Some properties of grafted polyolefin, such as thermal behavior, crystal structure, and adhesive property were also discussed.

Key words: Polyolefin; Chemical grafting; Modification