

教 学

高分子化学反应中几率效应的计算机模拟

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: 几率效应是影响高分子反应的一个重要因素, 聚氯乙烯(PVC)与锌粉共热脱氯成环的反应是一受几率效应影响的典型例子。在假设分子链上任意一对相邻的未反应基团发生反应的概率相等的情况下, Flory 利用递归法对该反应的最大反应程度进行了理论推导, 得到的结果为 86.47% (即 $1 - e^{-2}$)。本文从另一种概率模型出发, 即每个未反应基团和与其相邻两侧的未反应基团发生反应的概率相同, 利用计算机编程模拟了单根聚氯乙烯分子链脱氯反应的过程, 得到该反应平均最大反应程度为 86.06%。同时, 由于程序的指令可以与分子链中的自由旋转单元的内旋转相关联, 我们进而对该反应的过程进行了推测和探讨, 并得到了与实验结果吻合的反应动力学曲线。

关键词: 高分子化学反应; 几率效应; 计算机模拟

当高分子链上的相邻功能基无规成对参与反应时, 反应过程中往往会产生孤立的单个功能基, 由于这些留下的单个孤立功能基难以继续反应, 因而不能 100% 的转化, 只能达到有限的反应程度, 这就是所谓的高分子官能团反应中的几率效应^[1~4], 如聚乙烯醇的缩醛化反应(见图 1):

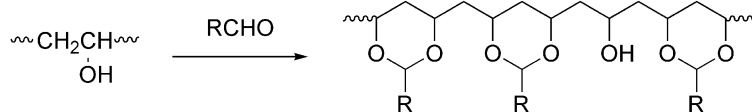


图 1 聚乙烯醇的缩醛化反应

Figure 1 Scheme of the acetalization of polyvinyl alcohol

同样, 在聚氯乙烯与锌粉共热脱氯成环的反应中, 由于相邻基团按几率进行反应, 因此聚氯乙烯分子链中的氯原子不可能完全被脱除(见图 2)。在不考虑该成对反应的可逆性的情况下, Flory 利用概率模型和递归法得到了该反应的最大反应程度为 86.47% (即 $1 - e^{-2}$), 其推导过程如下^[1,2]:

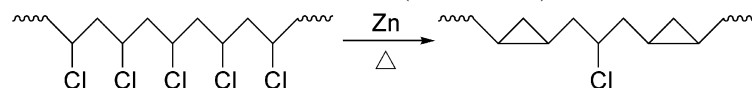


图 2 聚氯乙烯与锌粉共热脱氯成环

Figure 2 Scheme of the dechlorination of polyvinyl chloride when heated with zinc

设 n 为反应基团数, 在这里即聚合度, s_n 为残留基团数。当 $n = 1$, 此时无氯可脱, 故 $s_1 = 1$; 当 $n = 2$, 所有的氯都可以被脱去, 故 $s_2 = 0$ 。当 $n = 3$ 时, 在分子链上一共存在 3 个氯原子, 分别设为 Cl_1 、 Cl_2 和 Cl_3 , Cl_1 和 Cl_2 以及 Cl_2 和 Cl_3 反应概率分别为 $\frac{1}{2}$, 当 Cl_1 和 Cl_2 反应后, 相当于剩下了 $n = 1$ 的分子链, 同样当 Cl_2 和 Cl_3 反应后, 也相当于剩下了 $n = 1$ 的分子链, 于是:

基金项目: 江苏省普通高校研究生科研创新工程(CX09B 005Z), 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,** Email: yunlu@nju.edu.cn, Tel: 025-63686423.

$$s_3 = \frac{s_1 + s_1}{2} = \frac{2s_1}{2} = s_1$$

当 $n = 4$ 时, 利用同样的思路, 假设每两个相邻氯原子同时反应脱去的几率一样, 即 $\frac{1}{3}$, 而每一对相邻的氯原子脱去后都可以看成原来的分子链变成了两个更小的分子链, 于是:

$$s_4 = \frac{s_2 + s_1 + s_1 + s_2}{3} = \frac{2s_1 + 2s_2}{3}$$

同理, $s_5 = \frac{2s_1 + 2s_2 + 2s_3}{4}$ 。当 $n = n$ 时, $s_n = \frac{2}{n-1} \sum_{i=1}^{n-2} s_i$ 。当 $n \rightarrow \infty$ 时, 由数学运算结果得 $s_n = (n+2)e^{-2}$, 于是官能团残留率为 $\frac{s_n}{n} = \frac{(n+2)e^{-2}}{n} \approx e^{-2}$, 所以最大反应率为 $1 - e^{-2}$ 。

本文拟用计算机编程来求出在另一种理想的等概率模型下该反应在理论上的最大反应程度, 并且将其与上面推导的结果进行比较, 同时利用程序运行时输出的数据对该反应过程和机理做一些初步的探讨。

1 模型建立与程序模拟

首先, 我们假设每个聚氯乙烯结构单元中的氯原子与其左边或右边的氯原子一起发生反应而脱去的概率是 $\frac{1}{2}$, 为了模拟发生反应的随机性, 先随机给定一根高分子链上每个氯原子的反应方向, 于是对于相邻的两个结构单元中氯原子的反应方向便有了 4 种可能性(见图 3), 但其中只有(c)情况才可以发生反应。这样在一轮反应过后, 仍然有可能存在两个相邻的氯原子没有被脱除的情况, 所以反应没有进行完全, 还需要再重复前面的过程, 重新随机对未反应的氯原子赋反应方向, 再让满足反应条件的两个相邻氯原子一起脱去。如此循环, 直至高分子链上不存在相邻的未反应的氯原子时反应才终止。

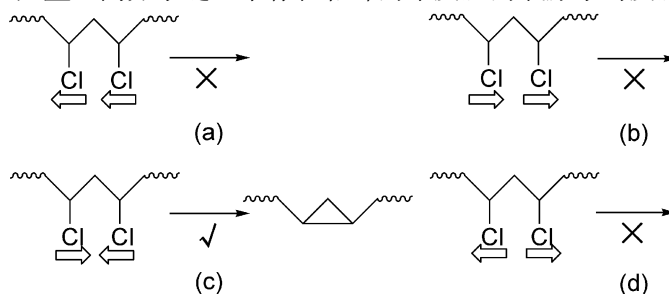


图 3 相邻氯原子可能的反应方向

Figure 3 Possible reaction directions of neighboring chlorines

由于高分子的聚合度通常在几千到几十万, 在这个范围内可以很方便地用计算机程序来模拟上面所假设的整个反应过程。下面将介绍我们用 C⁺⁺ 语言^[5]来实现计算机编程模拟的思路。对于每根高分子链可以用一个集合来表示, 其中这个集合的大小就是高分子的聚合度, 集合的每个元素就代表了一个结构单元, 这个单元中存有有关反应的信息(如反应方向和已反应与否)。其中每个氯原子反应方向可以用计算机所产生的随机数来确定, 例如可用奇数代表朝左反应, 偶数代表朝右反应。在对高分子链上的每个氯原子都确定了方向后只有满足图 3(c)情况的相邻结构单元中的氯原子才可以反应, 对于满足反应条件的结构单元要改变存有反应与否的成员变量的值, 例如分别用 1 和 0 来代表这个单元反应与否。在一轮反应过后, 必须重新扫描分子链, 如果还存在相邻的未反应的结构单元(即表示反应与否的成员变量的值为 1), 则要进行下一轮的赋方向和反应的操作, 直至达到反应结束的条件时程序才结束。对于反应中进行多轮反应可以用循环语句来实现, 并且可以方便输出每轮反应(即每个循环)后已经反应的反应基团数来监测反应进程和推测反应过程。反应终止后, 可以输出已完成反应的反应基团的百分数, 即反应的最大反应程度。

图 4(a)给出了整个程序算法的流程图,图 4(b)是模拟的一根聚合度为 10 的聚氯乙烯分子链的具体反应过程。程序的源代码用 C++ 语言写成,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。

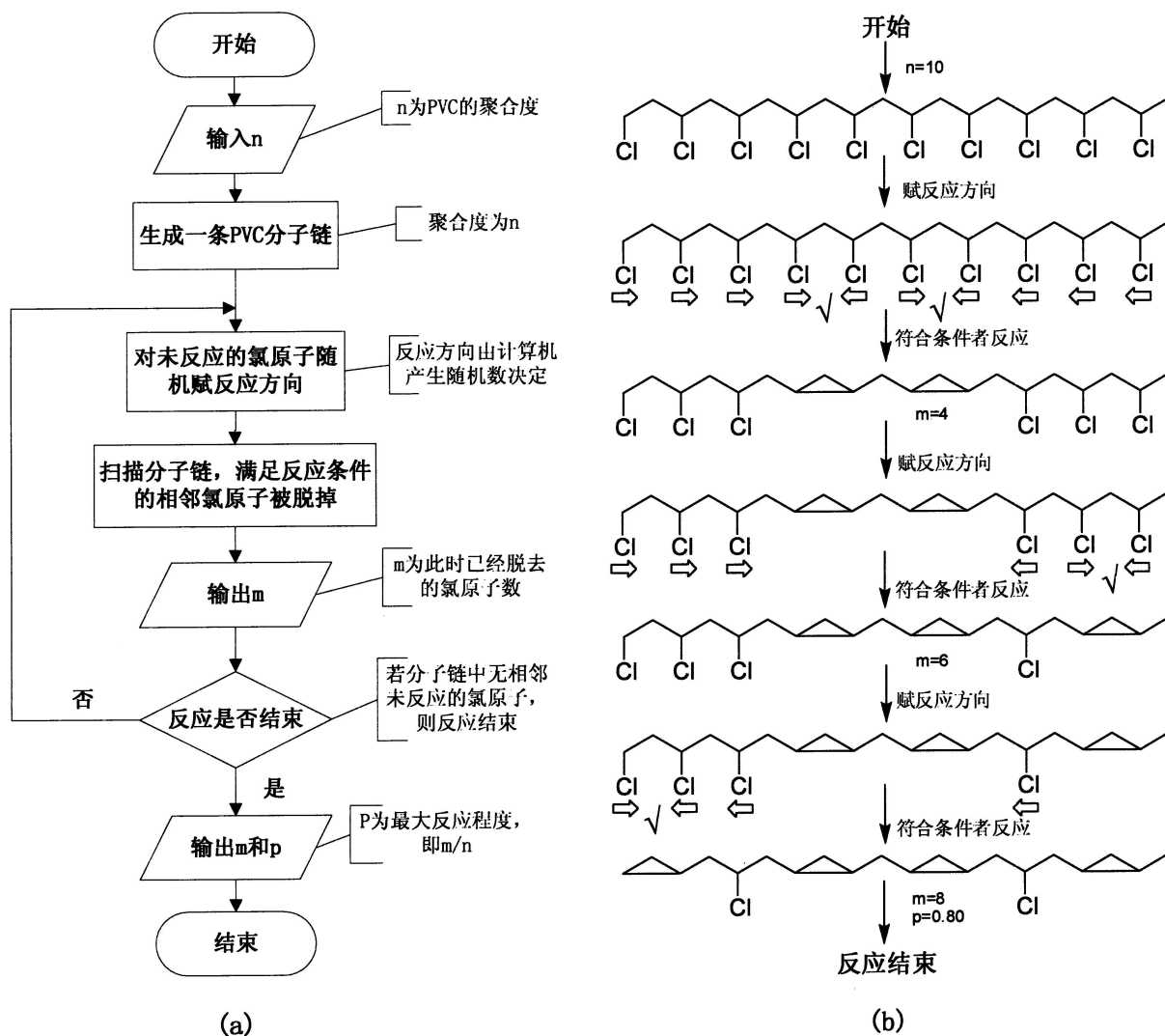


图 4 程序算法流程图(a)和模拟一根聚合度为 10 的聚氯乙烯分子链的具体反应过程(b)

Figure 4 (a)Flow chart of algorithm of the program and (b) Procedure of a specific modeled reaction of a PVC chain with the degree of polymerization of 10

2 反应的最大反应程度

表 1 列出了在不同聚合度时程序运行 8 次后所得到的最大反应程度 P_i ($i=1\sim 8$) 的数值, 并且给出了平均值 $\bar{P}$ 和标准偏差 s 。

通过表 1 的计算结果可以看出, 在各种聚合度下, 程序模拟所得到的结果是不同的, 这很好理解, 因为程序模拟的是单根分子链的反应情况, 不同的分子链所经历的反应过程以及最后反应产物的形态是不同的。因此这 8 个结果可以想象成是从反应体系中随机选取的 8 根分子链所得到的分析结果。而在聚合度相对较小的情况下, 8 次模拟所得到的最大反应程度的标准偏差 s 相对较大(即结果的起伏较大), 而随着聚合度的增加, s 逐渐减小, 并且 P 最后稳定于一个定值, 即 0.8606。

表 1 不同聚合度时最大反应程度的计算结果

Table 1 Results of the maximum reaction extent at different degrees of polymerization

聚合度*	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	P_8	$\bar{P}$	s
1000	0.8760	0.8620	0.8640	0.8700	0.8480	0.8600	0.8700	0.8460	0.8620	0.0106
2000	0.8640	0.8470	0.8460	0.8630	0.8640	0.8700	0.8530	0.8620	0.8586	0.0088
5000	0.8612	0.8624	0.8556	0.8640	0.8680	0.8616	0.8584	0.8548	0.8608	0.0044
10000	0.8548	0.8602	0.8586	0.8618	0.8550	0.8566	0.8602	0.8664	0.8592	0.0039
50000	0.8633	0.8592	0.8607	0.8584	0.8602	0.8623	0.8608	0.8599	0.8606	0.0016
100000	0.8600	0.8606	0.8614	0.8601	0.8614	0.8611	0.8588	0.8591	0.8604	0.0009
500000	0.8603	0.8606	0.8600	0.8608	0.8607	0.8604	0.8606	0.8606	0.8605	0.0003
1000000	0.8606	0.8606	0.8608	0.8606	0.8605	0.8605	0.8605	0.8604	0.8606	0.0001
10000000	0.8606	0.8606	0.8605	0.8606	0.8606	0.8605	0.8605	0.8606	0.8606	0.00005

* 实际上,聚氯乙烯的聚合度很少上万,表中后几行高聚合度的数据纯粹是为了理论计算。

上述程序模拟出的结果与 Flory 得到的结果 0.8647 很相近,但是存在约 0.004 的绝对偏差,下面将对这个偏差产生的原因做一定的分析。很显然,我们的模拟程序设计所假设的等概率与 Flory 的方法所假设的等概率是不同的,我们假设的等概率是指分子链中每一个氯原子向左或向右发生反应的概率是相同的,而在 Flory 的方法中所指的是分子链中第一个发生反应的位置是等概率的。仔细分析不难发现,这样假设的等概率似乎不尽合理,因为通过对于几个低聚合度的分子链特例的计算可以发现,在可能发生反应的各个位置发生反应的总的几率其实是不同的。而且,从后面的讨论中可以看出,我们的模拟程序所做的反应方向等概率的假设实际上是与高分子链中能够自由旋转单元的内旋转相关,即与实际的反应过程紧密相关。当然,从表 1 的结果可以看出,对于聚合度不是太大的分子链来说,由于 s 很大,0.004 的偏差与聚合度为 10000 的高分子链的 s 相当,因此这个差别就显得微不足道,再加上在实际测量中精度的限制,可以认为两种方法所得到的结果等价。

3 反应过程的模拟

本程序模拟在求算最大反应程度的同时,还可以输出每轮反应后发生反应的氯原子数(或百分数),我们可以利用这些数据来对该反应的过程进行预测。先从最简单的讨论入手,我们假设高分子链进行每轮反应所用的时间是恒定的而得到一根分子链的反应程度与反应时间的关系。图 5(a)是对聚合度为 10000 的一根聚氯乙烯分子链的脱氯过程模拟的结果,其中纵坐标为反应程度(即发生反应的氯原子数/聚合度),横坐标为相对反应时间。

接下来,我们需要更深一步地探讨程序的每步指令所对应的分子链在实际反应中进行的微观动作以便得到更加合理的图像。不难发现,程序对每个氯原子随机赋予其反应方向实际上是模拟了分子链中各自由旋转单元随 C—C 键内旋转所引起的构象改变,我们假设相邻单元在有利构象的情况下(即图 3(c)的情况)就立即反应,则反应的速度决定步骤为构象转变,也就是说反应的时间大部分是用来让分子链中的反应基团达到可以进行反应的有利构象。在聚氯乙烯的官能团反应中,随着反应的进行,相邻的结构单元会发生反应而成环,使分子链中可以自由旋转的单元数减少,于是对应于每轮反应所需要的反应时间也相应减少。鉴于此,我们摒弃前述的每轮反应对应相等反应时间的假设,而再做如下两个假设:(1)每轮反应所需时间正比于可以自由旋转的单元数目;(2)相邻的结构单元每反应一次则可自由旋转的单元数目会相应减少 1。由此,通过对程序输出的数据稍加处理并且作图,就可以给出修正后的反应程度与反应进行时间的关系图,即图 5(b)。同时,可进一步假设此分子链代表了反应体系中的所有分子链,于是图 5(b)可以体现整个反应体系动力学过程,并且它与 Alfrey 等发表的聚氯乙烯在溶液状态下脱氯实验过程的结果^[6]比较吻合。

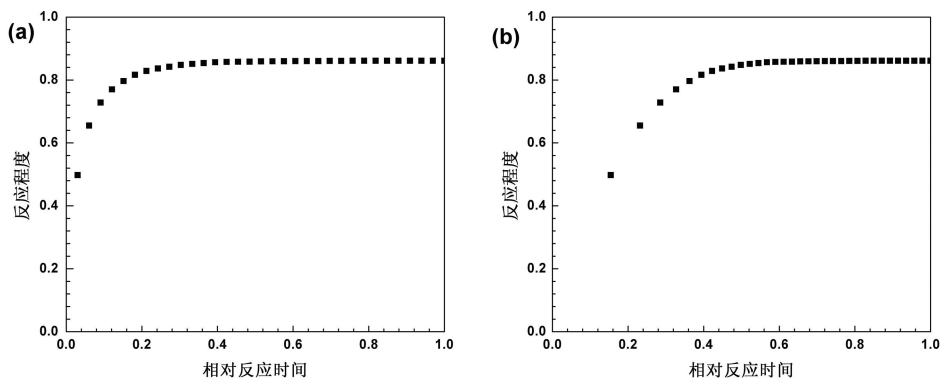


图 5 反应程度随反应时间变化图

(a)认为每轮反应所需时间恒定,(b)考虑随反应进行分子链中自由旋转单元的减少

Figure 5 Plots of reaction extent versus reaction time (a) given that each turn of reaction consumes constant time and (b) considering the decrease of freely rotating units in the chain as the reaction progresses

4 计算机模拟的推广应用

通过上面的应用计算机编程对聚氯乙烯脱氯反应的模拟,可以看出计算机对模拟有着相对简单模型的高分子反应的优越性,它可以还原出问题的本来面目而不需要复杂的数学推导和计算。其实从理论上讲,本程序模拟的等概率模型也可以通过数学计算而求出最终的结果,但是这样计算量太大并且也不能给出让我们可以进行反应过程推测的有用信息。而本文就是利用了计算机产生的随机数的方法来模拟高分子反应中各个反应基团在相互反应过程中的随机性。

然而,本文的程序只能模拟一根分子链在反应中所经历的情况,由于聚氯乙烯脱氯反应的特殊性,在聚合度不太低时反应体系中每根分子链的状况相差很小,因此一根分子链对于整个反应体系中的所有分子链都有代表性,这才使得本文的模拟得以成功。但是,对于反应体系中分子差别很大的体系,这种方法就行不通了,因为实际的反应体系中分子数在 10^{23} 数量级,说明至少有 10^{23} 次循环,要完成如此大的计算量是很困难的。实际上,对于反应模型相对来说比较简单和理想化的体系来说,我们可以用另一个思路来实现对反应的模拟。可以把连续的反应过程分解成很多十分微小的量,例如把整个反应过程分解成 10^6 个、每个反应程度为 10^{-6} 的变化过程,这样就可以在每个这样的微小变化过程中使反应体系中的分子按照一定的简单规律来反应。利用这种思路,我们用计算机编程实现了对于线性缩聚反应的模拟^[7],并且得到的在不同反应程度时数量分数分布、质量分数分布、数均聚合度、重均聚合度以及多分散性指数的数据与用 Flory 分布函数^[2,8]计算的结果完全一致。虽然不能像 Flory 分布函数一样给出具体的函数表达式,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是抽象的数学推导。

5 结束语

利用计算机编程,我们实现了对聚氯乙烯脱氯成环反应的模拟,得到该反应的最大反应程度为 86.06%,与 Flory 得到的结果 86.47% 有一定差异,这种差异是由于对于等概率假设对象的不同所造成的。然后,我们还进一步对于该反应的过程进行了推测和探讨,并得到了与实验较为吻合的结果。随着现代计算机技术的发展,对于有关高分子的反应,我们完全可以先推测其反应机理再用计算机编程手段对其反应过程进行预测,本文就是一次不错的尝试。

参考文献:

[1] Flory P J. J Am Chem Soc, 1939, 61(6): 1518~1521.

- [2] 余学海, 陆云. 高分子化学. 南京: 南京大学出版社, 1994.
- [3] 顾雪蓉, 陆云. 高分子科学基础. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [4] 潘祖仁. 高分子化学. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] Lippman S B, Lajoie J, Moo B E. C++ Primer. 李师贤, 蒋爱军, 梅晓勇, 林瑛译. 第四版. 北京: 人民邮电出版社, 2006.
- [6] Alfrey T, Haas H C, Lewis C W. J Am Chem Soc, 1951, 73(6): 2851~2853.
- [7] 刘迪, 张华枫, 陆云. 尚未发表.
- [8] Flory P J. Chem Rev, 1946, 39(1): 137~197.

Computer Modeling of Probability Effect in the Chemical Reactions of Polymers

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: Probability effect is one of the most important factors that influence the chemical reactions of polymers. A case in point is the dechlorination of polyvinyl chloride (PVC) when heated with zinc. Under the assumption that the probability of reaction of each adjacent pair of unreacted substituents is the same, Flory predicted that the theoretic value of the maximum extent of this reaction was 86.47% (or $1 - e^{-2}$) via recursion method. In this article, under a different assumption that each unreacted substituent reacts with its adjacent substituent on either side with equal possibility, the reaction of one polymer chain was modeled by computer programming. The result indicated that the maximum extent of this reaction was 86.06%. In the meanwhile, taking advantage of the fact that the instructions in the program were related to the intramolecular rotation of each freely rotating unit in the polymer chain, the procedure of this reaction was predicted and discussed and the kinetic plot which was in agreement with experiment result was obtained.

Key words: Chemical reactions of polymers; Probability effect; Computer modeling