

·研究简报·

Monte Carlo 方法模拟的线性聚合物无规降解行为*

吴 迪¹ 蔡伟民^{1,2**}

(¹哈尔滨工业大学环境科学与工程系 哈尔滨 150001) (²上海交通大学环境工程学院 上海 200000)

关键词 无规降解, Monte Carlo, 模拟

在光、热、剪切、酸等条件下, 聚合物经常发生无规降解. 在有关描述中, 无规降解过程仅仅被表述为在反应初期聚合物的粘度大幅度下降而单体的含量变化不大. 显然这种描述是粗略的. 由于在确定分子量分布时需要使用昂贵的 GPC, 由试验直接考察无规降解成为不太容易进行的研究内容, 而由模拟, 则可以很容易的观察到这类反应的变化过程.

关于降解的 Monte Carlo 模拟, 有过很多报道^[1-7]. 在这些文章中, 多是讨论降解过程中 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 的变化趋势, 而不涉及具体聚合度的分子数变化情况. 但是在某些情况下(如多糖的降解), 对具体某聚合度下的变化可能更感兴趣. 考虑到 Gillespie 所提出的 Monte Carlo 模拟化学反应算法^[8]经很多使用证明了其可靠性与普适性^[9,10], 并且可以实现对任意反应状况、任意聚合度的分子数目进行描述, 本文使用这一方法对线性聚合物无规降解进行了模拟. 目的是对这一类型的反应进行细节的描述, 以有利于推断有关反应(如多糖降解)的进行情况, 而不必进行昂贵的和难于实现的在线监测.

1 模拟方法

采用 Gillespie 所提出的算法. 将表征聚合度为 n 的分子降解为聚合度为 i 和 $n-i$ 的反应 $\langle DP \rangle_n \longrightarrow \langle DP \rangle_i + \langle DP \rangle_{n-i}$ 的反应可能性函数表示为 $a_{in} = k \times [X_n]$, $[X_n]$ 为聚合度为 n 的分子的数目, k 为反应速度常数, 则聚合度为 n 的分子发生反应的可能为 $a_n = \sum_{i=1}^{n-1} a_{in}$, 而 $A = \sum_{n=1}^{\text{Max}} a_n$ 是体系发生反应的函数. 计算中涉及高分子分子链的数组因此简化为一维, 仅标记了分子个数而不涉

及分子内各键的差异问题.

在某一时段 t 内一定发生且仅发生一次反应. 具体的 t 和发生的反应由以下公式决定:

$$t = \frac{\ln(1/r_1)}{A} \quad (1)$$

$$\sum_{n=1}^{p-1} a_n + \sum_{i=1}^{q-1} a_{ip} < r_2 \times A \leq \sum_{n=1}^p a_n + \sum_{i=1}^q a_{ip} \quad (2)$$

其中($p > q \geq 1$).

时间累加 t , 发生反应

$$\langle DP \rangle_p \longrightarrow \langle DP \rangle_q + \langle DP \rangle_{p-q}$$

且有 $[X_p] = [X_p] - 1$;

$$[X_q] = [X_q] + 1; [X_{p-q}] = [X_{p-q}] + 1.$$

r_1, r_2 是由 Matlab 工具箱中产生的伪随机数.

由于在模拟中使用的数组都是一维的, 可以进行初值设定很大的样本的计算, 而不必担心耗时. 模拟在低配置个人电脑(CPU 为 Celeron 500, 内存 128 M)上进行.

通常在研究化学反应时, 总是将反应过程中产物和反应物的量表示为时间的函数. 在无规降解中, 反应速度的差异未改变反应的进行情况, 即相同初始条件, 反应速度不同, 但当反应进行程度相同时, 各聚合度下的分子数目是相同的. 因此, 为在更普遍的意义说明反应的趋势, 在模拟中将与反应有关各量表征为表征反应进行程度的裂解度(a)的函数. a 定义为反应中已断裂的键的数目与反应开始时可断裂的键的总数的比. 显然, a 为时间 t 的函数, 当反应速度为定值时, a 与 t 呈直线关系. 计算过程中统计任意聚合度下的分子数目, 选择的样本大小为模拟的分子所包含的单体数目水平在 $3.5 \times 10^7 \sim 4.0 \times 10^7$, 这样

* 2002-10-15 收稿, 2003-01-28 修稿; 黑龙江省自然科学基金(基金号 D9905)资助项目; ** 通讯联系人

关于各种聚合度下的分子数目的误差之和小于 5%。

需要说明的是,唐敖庆先生对于无规降解问题曾经专门著述讨论,他所使用的是统计的思想,并且得到了一系列问题的解析解。但是,在具体计算任意聚合度下的分子数目时,为避免计算结果的溢出,需要根据裂解度 α 、模拟对象的原始分布与希望讨论的聚合度下的分子数目进行近似处理^[11];当模拟对象的分布变得复杂的时候,近似处理相应变得复杂和困难了。虽然这里讨论的模拟对象是一种简单分布,但这里使用的 Monte Carlo 方法,即便是对于起始复杂的模拟对象(如多分布的情况、某些多糖降解中的连续投料过程),其模拟过程的复杂程度也不发生明显变化。

2 模拟结果及分析

设定反应开始时,高聚物是符合高斯分布的样品,图 1 是初始设定以聚合度为 450 的分子为高斯峰对称中心的模拟结果。由图可见,初始设定的高聚合度分子的数目快速减少,即其分子数因降解而快速的消耗;初始分子数目为 0 的分子数目增加,聚合度越小,分子数目增加的越多,极低聚合度处大量分子堆积,此外并未生成新峰,任意一聚合度下分子数目与相邻聚合度下的分子数目几乎没有差别。

图 2 所示,初始设定的分子数不为零的高斯对称中心处分子数减少速度是惊人的,聚合度越高,变化速度越快。即便是其中聚合度最小的样本(聚合度为 450),在裂解度为 0.005 时已有 90% 的分子被降解了,在裂解度为 0.01 时已接近被完全降解。

由上述关于分子数目的变化描述可见,对于希望通过降解得到特定聚合度的产物(如壳聚糖降解制备有抗癌活性的六糖),无规降解是不适合的,因产物中除单体外,任意聚合度的分子在产物中数目都不占优势;而在某些聚合度明显影响高聚物性质的场合(如用作絮凝剂),无规降解产生的影响将是灾难性的,必须设法予以避免。

模拟表明,线性聚合物的无规降解导致以下的分子数目变化:在裂解度很低反应初期,初始数目为零的分子数目缓慢增加,聚合度越高增加越慢;任意聚合度下的分子数与其相邻的聚合度

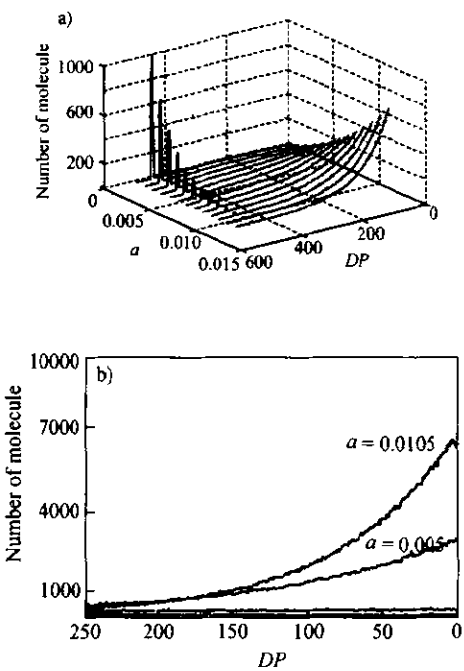


Fig. 1 Molecule number during degradation
a) Molecule of all polymerization; b) Molecule of low polymerization

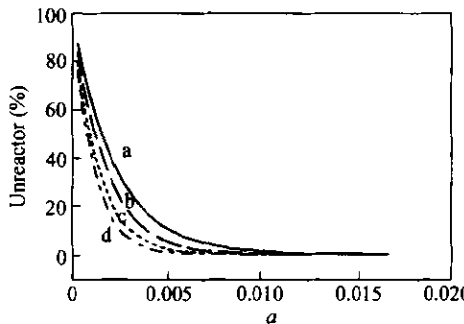


Fig. 2 Unreacted molecule of initialized nonzero molecule during degradation
Polymerization: a) 450; b) 600; c) 750; d) 900

下的分子数近似相等;随反应的进行,在极低聚合度位置附近有大量分子堆积,此外降解全过程中,未见新峰生成;初始设定的聚合度高的分子数在降解初期即迅速减少,其减少速度因起始聚合度升高而增大。

致谢 衷心感谢哈尔滨工业大学计算机系文世涛同志的无私帮助。

REFERENCES

- 1 Hidetake Tobita. *Macromolecules*, 1996, 29:3000 ~ 3009
- 2 Hidetake Tobita. *Macromolecules*, 1996, 29:3010 ~ 3021
- 3 Guaita Marino, Chiantore Oscar, Luda Maria Paola. *Macromolecule*. 1990, 23:2087 ~ 2092
- 4 Guaita Marino, Chiantore Oscar, Luda Maria Paola. *Macromolecule*. 1991, 24:2198 ~ 2202
- 5 Galina H, Lechowicz J B. *Polymer*, 2000, 41: 615 ~ 619
- 6 Emsley A M, Heywood R J. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 49: 145 ~ 149
- 7 Stokke B T, Christensen B E, Smidsrod O. *Macromolecules*, 1992, 25: 2209 ~ 2214
- 8 Gillespie D T. *J Physical Chemistry*, 1977, 81(25): 2340 ~ 2361
- 9 Kristina Platkowski, Karl-Heinz Reichert. *Polymer*, 1999, 40: 1057 ~ 1066
- 10 Ling Jun, Ni Xufeng, Zhang Yifeng, Shen Zhiquan. *Polymer*, 2000, 41: 8703 ~ 8707
- 11 Tang Aoqing(唐敬庆), Shen Jiacong(沈家骢), Tang Xinyi(汤心颐). *Statistical Theory of Polymer Reactions(高分子反应统计理论)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1985. 366 ~ 428

MODELING RANDOM DEGRADATION REACTION OF LINEAR POLYMER BY MONTE CARLO WAY

WU Di¹, CAI Weimin^{1,2}

(¹ *Department of Environment Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001*)

(² *School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200000*)

Abstract The Monte Carlo arithmetic invented by Gillespie was used to model the random degradation reaction of linear polymers. The number of molecules having different degree of polymerization was given at anytime in the degradation process. It was found that the number of molecules of high degree of polymerization (DP) decreased rapidly at the very beginning of the degradation process. At the same time, the number increase of low DP molecules increased with decreasing the DP of molecules, and a smooth DP distribution was obtained.

Key words Random degradation, Monte Carlo, Simulation