支化高分子的邻接矩阵及其结构参数计算

顾芳¹, 李江涛¹, 王倩倩¹, 苑立平^{2*}, 王海军^{1*}

1. 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002

2. 河北师范大学数学科学学院, 石家庄 050024

*通讯作者, E-mail: lpyuan@hebtu.edu.cn; whj@hbu.edu.cn

收稿日期: 2020-12-25; 接受日期: 2021-02-10; 网络版发表日期: 2021-05-19

国家自然科学基金(编号: 11871192)、河北省高层次人才资助项目(编号: A2016015001)和河北省普通高校青年拔尖人才计划项目(编号: BJ2017017)资助

摘要 本文基于支化高分子的邻接矩阵获得了其子链分布, 进而给出含溶剂效应在内的支化高分子尺度和结构参数的子链计算方案. 作为应用, 以 AB_2 型单体聚合形成的无规支化高分子为例, 本文计算了支化分子的均方回转半径、平均最大链长和平均链长, 明确了它们与聚合度及支化点密度之间的标度关系. 结果表明, 在理想链和真实链的情形下, 尽管支化高分子的均方回转半径与聚合度之间的标度关系存在差别, 但二者与支化点密度之间标度关系保持一致. 此外, 平均链长和最大链长与聚合度和支化点密度之间均呈现出相同的标度关系. 这些结果可为相关的材料设计提供指导.

关键词 支化高分子, 邻接矩阵, 均方回转半径, 支化点密度

1 引言

支化高分子的结构单元分为链端(仅有一端与其他单元相连)、链单元(仅有两端与其他单元相连)以及支化点(有三端及以上与其他单元相连, 也称作支化单元)三类^[1-15]. 对聚合度为 n (单元间总键数为 $n-1$)的支化高分子而言, 三类单元之间只有关于总单元数和键数的两个约束, 从而导致各类单元的数目可在一定范围内变化, 并呈现某种分布^[1]. 这意味着聚合度相同的无规支化高分子仍然具有多变的拓扑结构. 对指定聚合度的支化高分子而言, 分子的支化点密度、平均链长、最大链长、均方回转半径和流体力学半径及弹性特征等均取决于分子结构, 因此研究支化高分子的结

构参数是探索其物理性质与拓扑结构关系的基础^[1-12,16-24].

当支化高分子中各单元之间的连接性确定以后, 为了描述单元之间空间关系, 通常可以选择邻接矩阵(adjacent matrix)、距离矩阵(distance matrix)和Laplace矩阵等对分子的结构予以表征, 进而计算如沸点、热容、黏度和弛豫时间等相关物理量^[4-6,10-12]. 其中, 描述单元间是否为键接关系的邻接矩阵是进一步构造其他矩阵的基础. 更为重要的是, 支化高分子的邻接矩阵与其结构一一对应, 其中的链端、链单元和支化点的属性和关联性清晰明了, 且通过邻接矩阵可以得到分子中链长不同的子链(subchain)数目^[22-25], 从而使得一些关于支化高分子性质方面的计算成为可能或者得以

引用格式: Gu F, Li JT, Wang QQ, Yuan LP, Wang HJ. Adjacent matrix of randomly branched polymers for evaluation of its structural parameters. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 975-980, doi: 10.1360/SSC-2020-0237

简化.

本文应用邻接矩阵对指定聚合度的支化高分子进行研究, 首先根据反应体系的动力学微分方程生成大量具有指定聚合度的高分子样本, 然后通过每个样本中各单元的连接关系给出相应的邻接矩阵. 在此基础上, 统计支化高分子中的支化点分布, 进而计算均方回转半径、平均链长和最大链长以及它们与聚合度和支化点间的标度关系, 旨在深化对具有指定聚合度的支化高分子性质方面的探索, 为其应用提供直接的依据.

2 支化高分子的邻接矩阵及其均方回转半径

在图论中, 聚合度为 n 的支化高分子(总键数为 $n-1$ 个, 键长为 b)与顶点数为 n 、边数为 $n-1$ 的树图对应^[3,8,10-12]. 若将分子中的各单元逐一编号, 根据单元间是否为近邻键接关系, 可以构造出与支化高分子所对应的 n 阶邻接矩阵 $[A]$ (单元 i 和 j 相邻则矩阵元 $A_{ij} = A_{ji} = 1$, 否则为0). 显然, 邻接矩阵为对称实矩阵, 其中蕴含了单元的属性信息: 若某行(列)中仅有一个“1”元, 则该行(列)指标所对应的单元为链端; 若仅存两个“1”元, 则对应单元为链单元; 若行(列)元素中含有三个及以上的“1”元, 则相应的单元是一个支化点. 为了说明问题, 图1给出了一种由8个单元构成的支化高分子的示意结构及其邻接矩阵.

基于邻接矩阵 $[A]$ 可以获得支化高分子中长度不同的子链数目, 从而为进一步计算高分子的尺度和基本结构参数提供了基础. 首先, 通过邻接矩阵 $[A]$ 自身直接可得长度为 b 的路径数为 $n-1$. 为了计算其他长度

不同的子链数目, 需要借助于邻接矩阵 $[A]$ 的幂矩阵如 $[A]^m (m = 2, 3, \dots)$, 相应的矩阵元为

$$A_{ij}^m = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \dots \sum_{l_{m-1}} A_{il_1} A_{l_1 l_2} \dots A_{l_{m-1} j} \quad (1)$$

若单元 i 和 j 之间存在着由 $l_1, l_2, \dots, l_{m-1}$ 这些单元依次键接而成的长度为 mb 的路径, 则该矩阵元为“1”, 否则为“0”. 由于支化高分子中任意两个单元之间有且仅有一条路径, 若以 $N(n, k)$ 表示分子中长度为 kb 的子链的数目, 则有

$$\sum_k N(n, k) = \frac{1}{2} n(n-1) \quad (2)$$

进一步通过 $[A]^m$ 可以给出子链的长度分布及数目, 相应的计算需要通过矩阵 $[C_m]$, 其定义如下:

$$[C_m] = [A] + [A]^2 + \dots + [A]^{m-1} + [A]^m \quad (3)$$

若 $[C_{m-1}]$ 存在着“0”元, 而在 $[C_m]$ 中已无“0”元, 则表明分子中子链的最大链长为 mb , 且数目等于 $[A]^m$ 中新增的“1”元数量的1/2. 若 $[C_m]$ 中仍然存在“0”元, 则链长为 mb 的子链数目等于 $[A]^m$ 中新增的“1”元数量的半数. 依据上述过程可以获得子链数 $N(n, k)$, 进而给出支化高分子的Wiener指数 $W(n)$ 为^[9,26,27]

$$W(n) = \sum_{k=1} k N(n, k) \quad (4)$$

$W(n)$ 与分子的物理性质密切相关, 是揭示分子构效关系的重要指标.

在聚合度为 n 的支化高分子中, 若单元 i 所对应的向量为 $\mathbf{R}_i$, 则其均方回转半径 $\langle R_G^2(n) \rangle$ 可以写作

$$\langle R_G^2(n) \rangle = \frac{1}{2n^2} \sum_{i,j} \langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \rangle, \text{ 其中 } \langle X \rangle \text{ 表示物理量 } X \text{ 的}$$

系综平均^[8,28]. 注意到 $\langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \rangle$ 表示的是单元 i 和 j 之间

路径的均方距离, 因而 $\langle R_G^2(n) \rangle$ 中的求和运算将转化为计算所有子链的均方距离问题. 需要指出的是, 单元间的均方距离将受到其间支化单元的影响, 但目前除理想情况外尚无有关其影响方式和具体作用的共识. 假设有关高分子链均方距离的结果同样适用于支化高分子中链尺度的计算, 则有

$$\langle R_G^2(n) \rangle = \frac{b^2}{n^2} \sum_{k=1} k^2 N(n, k) \quad (5)$$

图1 一种含有8个单元的 AB_2 型支化高分子的结构示意图及其邻接矩阵(网络版彩图)

Figure 1 Schematic of a branched polymer of 8-mer of AB_2 type and its adjacent matrix (color online).

式中的指数 $\nu=1/2$ 对应为理想链情形, 而 $\nu=3/5$ (Flory指数, 其实际值为0.588)对应为良溶剂中的真实链情形. 对于理想支化高分子($\nu=1/2$)而言, 上式右边的求和结果与方程(4)中所示的Wiener指数 $W(n)$ 直接相关.

在理想支化高分子的情形下(所有子链均为高斯链), Zimm和Stockmayer^[1]曾给出其均方回转半径与聚合度间及支化单元数 n_B 之间具有如下的标度关系:

$$\langle R_G^2(n) \rangle \sim n^{1/2}; \langle R_G^2(n) \rangle \sim n_B^{-1/2} \quad (6)$$

由此可见, 对于指定聚合度的支化高分子而言, 一旦依其聚合机理生成大量的高分子样本, 即可根据相应的邻接矩阵确定子链分布及支化点分布, 从而给出其均方回转半径和最大链长以及它们与支化点之间的依赖关系.

3 典型超支化高分子的空间尺度和基本结构参数

众所周知, 在给定聚合度的支化高分子中, 若分子中的支化点越多, 则短链的子链数目也越多, 相应的尺度如平均链长、最大链长和均方回转半径等亦将因之越小. 为了阐述支化点对相关物理量的影响, 本文以 AB_2 型单体聚合而成的超支化高分子为例进行相关计算^[22-25,29], 并以聚合度较大的支化高分子进行研究, 旨在获得相关物理量与支化点数间的标度关系.

3.1 支化单元分布、平均链长、最大链长和均方回转半径

在超支化高分子样本富集的过程中, 首先基于 AB_2 型超支化高分子体系的动力学微分方程并通过Monte Carlo模拟的方法得到了指定聚合度的支化高分子^[24,25,29-32], 进而根据每个分子中各单元的连接属性构造邻接矩阵. 在此基础上, 统计支化单元及不同长度的子链数目, 获得支化点分布和子链分布, 进一步计算样本的平均链长、最大链长均值和均方回转半径, 给出它们与支化点数间的标度关系. 图2所示为不同聚合度支化高分子的支化点概率密度分布曲线 $f_n(n_B)$, 插图为平均支化点数 $\bar{n}_B$ 随聚合度 n 的变化情况.

实际上, 对由 AB_2 型单体形成的聚合度为 n 的无规超支化高分子而言, 相应的平均支化点数约为 $n/4$. 从

图2所示的支化点概率密度分布曲线可以看出, 尽管超支化高分子的聚合度不同, 但是支化点密度与聚合度间的关系与理论分析一致, 插图中平均支化点数与聚合度间的变化也验证了这一结果. 与此同时, 随着聚合度的增加, 支化点概率密度分布的峰值逐渐降低, 支化点分布随之逐渐展宽. 这是由于当无规支化高分子的聚合度增加时, 相应的异构体的数目也随之增加, 进而使其呈现出支化点分布更加丰富的几何构型. 可以预期, 这种变化趋势也将对高分子的结构参数产生可观的影响.

为了阐明相关影响, 我们通过子链数目计算了超支化高分子的平均链长 $l_{av}(n)$ (所有子链的平均长度)和最大链长 $L(n)$, 同时给出了理想链和真实链情形下的均方回转半径 $\langle R_G^2(n) \rangle$, 相应的结果分别如图3和4所示. 结果表明, 平均链长 $l_{av}(n)$ 、最大链长 $L(n)$ 及 $\langle R_G^2(n) \rangle$ 与聚合度 n 之间存在着明显的标度关系, 具体表示如下:

$$\begin{aligned} l_{av}(n) &\sim n^{-0.544}; L(n) \sim n^{-0.540}, \\ \langle R_G^2(n) \rangle &\sim n^{0.625}, (\nu = 3/5); \\ \langle R_G^2(n) \rangle &\sim n^{0.502}, (\nu = 1/2). \end{aligned} \quad (7)$$

3.2 支化单元对高分子尺度的影响

支化点密度是影响支化高分子物理性质的重要结

图2 AB_2 型超支化高分子的支化点概率密度分布情况(插图为平均支化点数与聚合度的变化)

Figure 2 Probability density distribution of branches $f_n(n_B)$ in hyperbranched polymers formed by AB_2 type monomer (the insert denotes the plot of $\bar{n}_B$ against n).

构参数^[1,19,33~35]. 当支化高分子的聚合度确定时, 阐明支化点密度对高分子尺度的具体影响十分重要. 为此, 基于大量支化高分子样本的邻接矩阵, 可对支化单元和子链数目进行统计, 进而给出平均链长 $l_{av}(n)$ 和最大链长 $L(n)$ 以及均方回转半径 $\langle R_G^2(n) \rangle$ 与支化单元数 n_B 之间的关系, 相应的结果分别如图5和6所示.

图5和6中的结果表明了平均链长 $l_{av}(n)$ 和最大链长 $L(n)$ 以及均方回转半径 $\langle R_G^2(n) \rangle$ 与支化单元数 n_B 之间具有明确的标度关系, 即

图3 AB₂型超支化高分子平均链长与最大链长均值随聚合度的变化(网络版彩图)

Figure 3 Mean and maximal lengths of subchains within hyperbranched polymers of AB₂ type against the degree of polymerization (color online).

图4 AB₂型超支化高分子均方回转半径随聚合度的变化(网络版彩图)

Figure 4 Mean-square radii of gyration for hyperbranched polymers of AB₂ type against the degree of polymerization (color online).

$$l_{av}(n) \sim n_B^{-1/2}, L(n) \sim n_B^{-1/2};$$

$$\langle R_G^2(n) \rangle \sim n_B^{-1/2}, (\nu = 1/2, \nu = 3/5). \quad (8)$$

显然, 平均链长 $l_{av}(n)$ 和最大链长 $L(n)$ 随 n_B 变化的标度指数均为 $-1/2$. 当子链尺度遵从高斯统计时($\nu = 1/2$), $\langle R_G^2(n) \rangle$ 随 n_B 变化的标度指数为 $-1/2$, 这一结果与

图5 AB₂型超支化高分子平均链长与最大链长均值随支化单元数的变化. 图中结果从左到右依次为聚合度 n 为200、400、600、800和1000的情况

Figure 5 Mean length $l_{av}(n)$ and maximal length $L(n)$ of subchains within hyperbranched polymers of AB₂ type against the number of branched units n_B for $n=200, 400, 600, 800$ and 1000 , from left to right, respectively.

图6 AB₂型超支化高分子均方回转半径随支化单元数的变化. 图中结果从左到右依次对应聚合度 n 为200、400、600、800和1000的情况. 其中实心符号代表 $\nu=3/5$; 空心符号代表 $\nu=1/2$ (网络版彩图)

Figure 6 Mean-square radius of gyration for hyperbranched polymers of AB₂ type against the number of branched units n_B for $n=200, 400, 600, 800$ and 1000 , from left to right, respectively (solid symbols for $\nu=3/5$; empty symbols for $\nu=1/2$) (color online).

Zimm和Stockmayer^[1]的理论结果一致. 而当子链尺度遵从真实链统计时($\nu=3/5$), 尽管 $\langle R_G^2(n) \rangle$ 的数值明显高于 $\nu=1/2$ 时 $\langle R_G^2(n) \rangle$ 的数值, 但其随 n_B 变化的标度指数依然为 $-1/2$, 这预示着无规支化高分子 $\langle R_G^2(n) \rangle$ 与 n_B 之间的这种标度关系可能是一个普适结果, 与子链尺度是否遵从高斯统计无关. 原因可能在于当无规支化高分子的拓扑结构确定后, 那些取决于支化点密度的物理量尽管在数值上依赖于子链的尺度, 但与支化点密度间的标度关系却得以保持. 特别指出的是, 在子链分布均一的情况下, 段晓征和李连伟等^[22-24]在研究中发现支化体系的相关物理量呈现出独特而有趣的标度行为, 从而表明这一主题值得进一步深入研究.

4 结论

本文通过支化高分子所对应的邻接矩阵精确地给

出了分子中链长不同的子链数目及其分布, 在此基础上计算了支化高分子的尺度和结构参数, 得到它们与聚合度和支化点密度间的标度关系. 在理想子链和真实子链的情形下, 虽然支化高分子的均方回转半径与聚合度之间的标度关系表现出明显差别, 但其与支化点密度之间却保持相同的标度关系. 由此可见, 尽管二者的链结构相同, 但是宏观尺度却有着明显差异. 究其原因, 可能是子链尺度在排斥体积和溶剂条件的协同作用可以发生膨胀所致($\nu=3/5$). 同时, 支化点的存在也可能对子链所遵从的统计特征有所影响. 与此不同的是, 平均链长和最大链长无论与聚合度还是支化点密度之间始终具有相同的标度关系. 这些结果表明, 支化高分子的拓扑结构对某些结构参数能够起到决定性作用. 事实上, 支化高分子在不同环境下的物理量特征是分子自身拓扑结构和外部条件如溶剂效应和流体力学作用等的协同结果. 因此, 确定子链分布将有助于揭示支化高分子的构效关系, 相关研究有待深入.

参考文献

- 1 Zimm BH, Stockmayer WH. *J Chem Phys*, 1949, 17: 1301–1314
- 2 Burchard W. *Adv Polym Sci*, 1999, 143: 114–194
- 3 Kuchanov SI, Korolev SV, Panyukov SV. *Adv Chem Phys*, 2007, 72: 115–326
- 4 Bonchev D, Trinajstić N. *J Chem Phys*, 1977, 67: 4517–4533
- 5 Bonchev D, Markel E, Dekmezian A. *J Chem Inf Comput Sci*, 2001, 41: 1274–1285
- 6 Bonchev D, Markel EJ, Dekmezian AH. *Polymer*, 2002, 43: 203–222
- 7 Mekenyan O, Bonchev D, Trinajstić N. *Int J Quantum Chem*, 2004, 18: 369–380
- 8 Grosberg AY, Khokhlov AR. *Statistical Physics of Macromolecules*. New York: AIP, 1994
- 9 Sheridan PF, Adolf DB, Lyulin AV, Neelov I, Davies GR. *J Chem Phys*, 2002, 117: 7802–7812
- 10 Nitta K. *J Chem Phys*, 1994, 101: 4222–4228
- 11 Nitta K. *J Math Chem*, 1999, 25: 133–143
- 12 Nitta K. *Entropy*, 2009, 11: 907–916
- 13 Zheng Y, Li S, Weng Z, Gao C. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 4091–4130
- 14 Konkolewicz D, Gray-Weale A, Perrier S. *Macromol Theor Simul*, 2010, 19: 219–227
- 15 Konkolewicz D, Gray-Weale A, Perrier S. *Polym Chem*, 2010, 1: 1067–1077
- 16 Sengupta S, Das T, Bandyopadhyay A. Structure-property relationship of hyperbranched polymers. In: Bandyopadhyay A, Sengupta S, Das T. *Hyperbranched Polymers for Biomedical Applications*. Singapore: Springer, 2018. 109–134
- 17 Le TC, Todd BD, Davis PJ, Uhlherr A. *J Chem Phys*, 2009, 131: 164901
- 18 Gray-Weale A, Gilbert RG. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2009, 47: 3914–3930
- 19 Adroher-Benitez I, Rosa A. *J Chem Phys*, 2020, 152: 114903
- 20 Michalski A, Brzezinski M, Lapienis G, Biela T. *Prog Polym Sci*, 2019, 89: 159–212
- 21 Pannuzzo M, Tilton RD, Deserno M. *Soft Matter*, 2018, 14: 6485–6495

- 22 Hao N, Duan X, Yang H, Umair A, Zhu M, Zaheer M, Yang J, Li L. *Macromolecules*, 2019, 52: 1065–1082
- 23 Hao N, Umair A, Zhu M, Duan X, Li L. *Macromolecules*, 2019, 52: 6566–6577
- 24 Zhu M, Yang J, Li L, Duan X, Li L. *Macromolecules*, 2020, 53: 7980–7987
- 25 Ba X, Wang H, Zhao M, Li M. *Macromolecules*, 2002, 35: 4193–4197
- 26 Wiener H. *J Am Chem Soc*, 1947, 69: 17–20
- 27 Wiener H. *J Am Chem Soc*, 1947, 69: 2636–2638
- 28 Rubinstein M, Colby RH. *Polymer Physics*. New York: Oxford University Press, 2003
- 29 Zhu X, Zhou Y, Yan D. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2011, 49: 1277–1286
- 30 Tobita H. *Macromol Theor Simul*, 2016, 25: 123–133
- 31 Tobita H. *Macromol Theor Simul*, 2020, 29: 1900056
- 32 Rasouli S, Moghbeli MR, Nikkhah SJ. *J Mol Model*, 2020, 26: 80
- 33 Burchard W, Schweins R. *J Chem Phys*, 2015, 143: 114906
- 34 Burchard W, Schweins R, Werner M. *J Chem Phys*, 2015, 143: 114907
- 35 Everaers R, Grosberg AY, Rubinstein M, Rosa A. *Soft Matter*, 2017, 13: 1223–1234

Adjacent matrix of randomly branched polymers for evaluation of its structural parameters

Fang Gu¹, Jiang-Tao Li¹, Qian-Qian Wang¹, Li-Ping Yuan^{2*}, Hai-Jun Wang^{1*}

¹ College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

² School of Mathematical Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China

*Corresponding authors (email: lpyuan@hebtu.edu.cn; whj@hbu.edu.cn)

Abstract: We present a method of adjacent matrix for randomly branched polymers that can be used to evaluate typical dimensions of branched polymer under the cases of ideal and real chains. Given a branched polymer with known structure, the number of subchains of various length can be obtained through its adjacent matrix in a straightforward manner. Consequently, the mean length and maximal length of subchains, and the mean-square radius of gyration of the branched polymer can be carried out, which are especially useful for further evaluating the relevant physical properties. As an application, we calculated the corresponding polymeric quantities for hyperbranched polymers of AB₂ type, and predicted the scaling relations between them and the number of branched units. It is expected that such a method is helpful for designing relevant polymeric materials.

Keywords: branched polymer, adjacent matrix, mean-square radius of gyration, branched unit density

doi: [10.1360/SSC-2020-0237](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0237)