

Н. К. БОНЕЦКАЯ, В. И. ИРЖАК, А. М. ЕЛЫШЕВИЧ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Метод моделирования на ЭВМ конформаций полимерных цепей получил широкое распространение ⁽¹⁾. Однако до сих пор в основном моделировались конформации линейных полимеров. Моделирование же сшитых полимеров затруднено тем, что для вычисления статистических средних характеристик полимерного клубка требуется проводить двойное усреднение: по ансамблю цепей с различным распределением (топологией) сшивок, а для каждой из цепей с определенной топологией — по ансамблю различных конформаций. Генерирование на ЭВМ большого числа различных конформаций цепей со сложной топологией представляет собой задачу, решение которой связано со значительными затратами машинного времени.

Мы предлагаем метод анализа конформационных свойств сшитых цепей, который упрощает процедуру двойного усреднения. Этот метод применим к цепям, сшивание которых осуществляется в растворе путем действия сшивающего агента на пару звеньев полимерной цепи, случайно сблизившихся в процессе флуктуационного изгиба цепи. В случае, когда вероятность образования сшивки между двумя определенными звеньями пропорциональна числу конформаций несшитой цепи, в которых эти звенья сблизаются, ансамбль цепей с определенным числом сшивок можно получить, исходя из ансамбля конформаций несшитых цепей. Пусть несшитые цепи могут находиться в некотором числе конформаций. Если характеризовать каждую конформацию числом пар сблизившихся звеньев n_i , среднее значение конформационной характеристики, например, среднего квадрата радиуса инерции $\overline{R^2}$ цепи с S сшивками будет равно

$$\overline{R_s^2} = \sum_{n_i \geq S} C_{n_i}^S q^{n_i-S} R_i^2 / \sum_{n_i \geq S} C_{n_i}^S q^{n_i-S}. \quad (1)$$

Здесь суммирование ведется по всем конформациям несшитых цепей, в которых число сблизившихся пар звеньев не меньше числа сшивок, множитель $C_{n_i}^S$ равен числу сочетаний n_i по S , т. е. числу способов, которыми при наличии n_i сблизившихся пар S из них могут сшиться, а q — статистический вес сблизившейся, но не сшитой пары звеньев. В θ -точке $q=1$, в хорошем растворителе, когда сближение звеньев невыгодно, $q < 1$, а в плохом растворителе $q > 1$. При расчете конформационных свойств модельных цепей на решетке с помощью ЭВМ производится случайная выборка некоторого числа конформаций несшитых цепей, которая позволяет приближенно оценить, пользуясь (1) и ведя суммирование только по конформациям выборки, характеристики цепей при различных степенях сшивки, причем при увеличении выборки повышается точность оценки.

Мы провели расчет размеров сшитых цепей, моделировав их случайными блужданиями по узлам тетраэдрической решетки. Вероятность P образования транс-изомера являлась мерой жесткости ⁽²⁾. Два звена считались сблизившимися, если они попадали в один узел решетки (самопересечение

цепи). Генерировался ансамбль из 1000 конформаций и вычислялись геометрические характеристики и число самопересечений каждой из конформаций. Затем рассчитывались средние размеры полимерного клубка при определенном числе сшивок и значениях $q=1; 0,5; 2$. Длина цепи варьировалась от 100 до 500 звеньев. Жесткость цепи задавалась равной 0,33. Отдельные расчеты были выполнены при значениях жесткости 0,25, 0,50, 0,75. Расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-6.

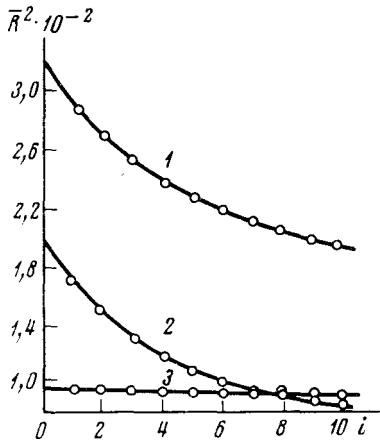


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость среднего квадрата радиуса инерции клубка от числа сшивок (цепь из 200 звеньев жесткостью 0,33). 1 — хороший растворитель, 2 — θ -растворитель, 3 — плохой растворитель

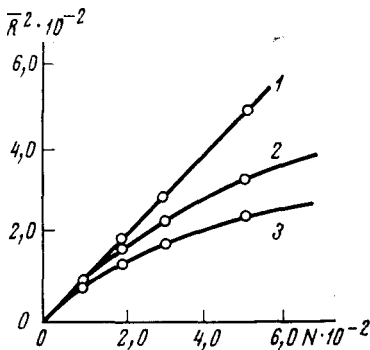


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость R^2 от длины цепи при разных степенях сшивания (цепи жесткостью 0,33). $R^2 \sim N^\gamma$ ($\gamma \leq 1$). 1 — несшитые цепи, 2 — 1% сшивок, 3 — 2% сшивок

На рис. 1 представлена зависимость среднего квадрата радиуса инерции от числа сшивок для цепи из 200 звеньев. На рис. 2 показана зависимость R^2 от длины цепи при определенной степени сшивания. Для сшитых цепей даже в θ -растворителе нарушается пропорциональность R^2 длине цепи: оказывается, что $R^2 \sim N^\gamma$, где $\gamma \leq 1$ и уменьшается с увеличением степени

Таблица 1

Зависимость коэффициента набухания α^2 от числа сшивок в макромолекуле

N *	P **	Число сшивок						N *	P **	Число сшивок					
		0	1	2	3	4	5			0	1	2	3	4	5
100	0,25	1,5	1,6	1,8	2,0	2,2	2,1	300	0,50	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,6
100	0,33	1,4	1,5	1,5	1,6	1,7	1,7	300	0,75		1,1	1,2	1,3	1,3	1,3
100	0,50	1,1	1,3	1,4	1,4	1,6	1,7	500	0,50		1,2	1,5	1,6	1,7	1,9
300	0,25	1,9	2,1	2,3	2,6	2,9	3,2	500	0,75		1,2	1,2	1,2	1,4	1,5

* N — длина цепи.
 ** P — жесткость.

сшивки. Интересно отметить, что при небольшой степени сшивки увеличение числа сшивок приводит к увеличению степени набухания в хорошем растворителе, определяемой коэффициентом набухания $\alpha^2 = \bar{R}_x^2 / \bar{R}_0^2$ (здесь $\bar{R}_x^2$ — средний квадрат радиуса инерции клубка в хорошем растворителе,

$\bar{R}_g^2$ в θ -точке) *. Данные табл. 1 позволяют также проследить уменьшение α^2 с ростом жесткости и увеличение с ростом длины цепи.

Приведенные данные показывают перспективность использования метода машинного моделирования для анализа конформационных свойств сшитых полимеров.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
28 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Z. Alexandrowicz, Y. Accad, *Macromolecules*, v. 6, 251 (1973). ² Т. М. Бирштейн, С. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Паука», 1964.

* По-видимому, это связано с тем, что при сшивании возрастает вероятность контактов звеньев.