

УДК 541.64:519.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО  
СШИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

*Романцова И. И., Ноа О. В., Таран Ю. А.,  
Ельяшевич А. М., Готлиб Ю. Я., Платэ Н. А.*

Методом Монте-Карло моделирования конформаций полимерных цепей на ЭВМ исследована реакция внутримолекулярного сшивания макромолекул с реакционноспособными группами, расположенными строго на равных расстояниях, без учета объемных эффектов. Расчеты проводили для цепей на объемно-центрированной решетке длиной 30—150 звеньев. Показано, что процесс сшивания протекает с автоускорением, причем скорость и ускорение реакции увеличиваются с ростом длины цепи. На начальных стадиях кинетика процесса описывается простым уравнением. Получены оценки средних размеров, формы и распределения звеньев полимерного клубка в зависимости от степени сшивания. Показано также, что распределение продуктов реакции по числу сшивок значительно шире пуассоновского.

Теоретическое исследование внутримолекулярного сшивания макромолекул в растворе представляет интерес как с точки зрения изучения процесса формирования полимерной сетки, так и в связи с разработкой общей теории реакционной способности макромолекул. Исследование таких реакций можно рассматривать также как один из путей изучения влияния конформационных изменений при сшивании на внутримолекулярную подвижность и протекание реакции. Из немногих теоретических работ, посвященных этим вопросам, можно выделить работы Моравца и др. [1] по исследованию кинетики циклизации цепи с двумя активными группами на концах, а также работы Эдвардса с сотр. [2, 3], где в основном исследовался вопрос об изменении размеров полимерных клубков при увеличении числа сшивок и строилась аналитическая теория конформационных и термодинамических свойств макромолекул с заданным числом сшивок. В работе Бонецкой и др. [4] считалось, что сшивание происходит «мгновенно» и в каждой макромолекуле образуется строго определенное число сшивок; для нахождения зависимости размеров клубка от числа сшивок в этой работе был использован метод Монте-Карло. Первая попытка расчета кинетики внутримолекулярного сшивания путем прямой имитации процесса на ЭВМ с учетом изменения в процессе сшивания конформационного набора, доступного макромолекуле со сшивками, и перестройки конформаций в процессе сшивания была предпринята в работе [5]. Однако использование алгоритма, при котором изменить положение в пространстве могли только звенья, не входящие в сшивку, не позволяло полностью перестроить конформацию частично спицой цепи, а потому затрудняло получение корректных результатов при больших степенях сшивания.

В настоящей работе мы применили алгоритм построения набора спицых цепей, позволяющий провести строгий учет перестройки конформации полимерной цепи в процессе сшивания\*, для расчета кинетики внутримолекулярного сшивания и оценили характер конформацион-

\* Алгоритм разработан А. М. Ельяшевичем и будет являться предметом отдельного сообщения.

ных изменений, сопровождающих рост числа спивок в цепи. Предварительно опишем принятую нами кинетическую схему процесса и сформулируем те вопросы, ответ на которые можно получить методом моделирования на ЭВМ.

### Общая схема процесса внутримолекулярного спивания

Кинетическая схема процесса внутримолекулярного спивания строится с учетом следующих основных предположений: 1) спивка может образоваться только между звенями, сблизившимися в результате флюктуационного изгиба цепи (пару звеньев, сблизившихся на достаточное для образования спивки расстояние, назовем контактом); 2) вероятность спивания двух контактирующих звеньев не зависит от конформации остальной части цепи; 3) элементарный акт спивания является необратимым и происходит настолько быстро, что конформация цепи не успевает измениться; 4) среднее время между двумя последовательными актами спивания достаточно велико, настолько, что превышает время «конформационной памяти». Это означает, что за данное время успевает установиться новое конформационное равновесие, отвечающее заданному числу и расположению (конфигурации) спивок в частично спитой цепи, и вероятность образования следующей спивки зависит только от того, какие звенья были спиты ранее.

При соблюдении этих условий, вполне отвечающих реальным условиям образования химических спивок в растворах, вязкость которых достаточно мала, скорость образования спивки в определенной, частично спитой макромолекуле должна быть пропорциональна среднему числу контактов  $\bar{Z}$ , существующих в мгновенной конформации, причем усреднение должно быть проведено по всем возможным конформациям полимерной цепи. В этом случае  $\bar{Z}$  зависит не только от числа спивок, но и от их расположения, т. е. от конфигурации спивок.

Обозначим набор возможных конфигураций  $j$  спивок в цепи как  $\{\lambda_j\}$ , а среднее число контактов в цепи из  $N$  звеньев с определенной конфигурацией  $\lambda_j$  спивок как  $\bar{Z}_{\lambda_j}$ . Тогда изменение во времени  $C_{\lambda_j}$  — числа цепей с конфигурацией спивок  $\lambda_j$  можно описать следующей системой кинетических уравнений:

$$k_0^{-1} \frac{dC_0}{dt} = -\bar{Z}_0 C_0 \quad (1)$$

$$k_0^{-1} \frac{dC_{\lambda_j}}{dt} = \sum_{\lambda'_{j-1}} W(\lambda'_{j-1}, \lambda_j) \bar{Z}_{\lambda'_{j-1}} C_{\lambda'_{j-1}} - \bar{Z}_{\lambda_j} C_{\lambda_j} \quad 1 \leq j \leq M,$$

где  $k_0$  — константа скорости элементарного акта спивания;  $W(\lambda'_{j-1}, \lambda_j)$  — доля конформаций цепей с конфигурацией спивок, которые могут образовать спивку, приводящую к конфигурации  $\lambda_j$ ;  $M$  — максимально возможное число спивок.

Общее число возможных конфигураций  $j$  спивок при  $j \ll N$  имеет порядок  $N^{2j}/(2j)!$ .

Проведя суммирование в уравнениях (1) по всем возможным конфигурациям спивок при заданном общем их числе, получим систему  $M+1$  уравнений

$$k_0^{-1} \frac{dC_0}{dt} = -\bar{Z}_0 C_0 \quad (2)$$

$$k_0^{-1} \frac{dC_j}{dt} = \overline{Z_{j-1}(t)} C_{j-1} - \overline{Z_j(t)} C_j,$$

где  $C_j = \sum_{\lambda} C_{\lambda_j}$  — полное число цепей с  $j$  спивками и

$$\overline{Z_j(t)} = \frac{\sum_{\lambda_j} \bar{Z}_{\lambda_j} C_{\lambda_j}(t)}{\sum_{\lambda_j} C_{\lambda_j}(t)} \quad (2')$$

— среднее число контактов в цепях с  $j$  спивками в момент времени  $t$ . Существенной особенностью этой системы является зависимость от времени  $\bar{Z}_j$ . Среднее число спивок в цепи  $\overline{n(t)} = \frac{1}{C} \sum_j j C_j(t)$ ;  $C = \sum_j C_j(t)$  подчиняется уравнению

$$k_0^{-1} \frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{1}{C} \sum_{j=1}^M \overline{Z_j(t)} C_j(t) \quad (3)$$

Если считать, что  $Z_{ij}$  не зависят от конфигурации спивок, то уравнение (3) перепишется в виде

$$k_0^{-1} \frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{1}{C} \sum_{j=1}^M Z_j C_j(t), \quad (3')$$

где  $Z_j$  уже не зависят от времени и представляют собой средние равновесные числа контактов при заданном числе спивок. В случае линейного закона зависимости  $Z_j$  от числа спивок  $j$

$$Z_j = A_j + B \quad (4)$$

уравнение (3') будет эквивалентно следующему простому уравнению:

$$k_0^{-1} \frac{d\bar{n}}{dt} = A\bar{n} + B, \quad (5)$$

решение которого

$$\bar{n}(t) = \frac{B}{A} (e^{k_0 A t} - 1) \quad (6)$$

свидетельствует о том, что должно наблюдаться автоускорение реакции тем большее, чем больше величина  $A$  (что подтверждают и результаты работы [5]).

Решение системы уравнений (3) практически неосуществимо, поскольку заранее неизвестен характер зависимости  $\bar{Z}_j(t)$  от числа и конфигурации спивок. Следовательно, для более полной характеристики кинетических закономерностей процесса внутримолекулярного спшивания необходимо выяснить следующее: 1) как средние равновесные значения  $\bar{Z}_j$  зависят от числа спивок и насколько справедлива приближенная система уравнений (3') в рамках принятой модели полимерной цепи, описание которой будет дано в следующем разделе; 2) до каких степеней спшивания применимо линейное приближение, т. е. уравнение (6); 3) как зависит скорость реакции от длины цепи?

Помимо этого мы провели оценки параметров, характеризующих равновесные размеры, форму и структуру цепей со спивками.

#### Модель полимерной цепи и схема имитации на ЭВМ процесса спшивания

Линейную макромолекулу моделировали цепью из  $N$  звеньев на объемно-центрированной решетке с расстоянием между ближайшими узлами, равным  $\sqrt{3}$ . Разрешались самопересечения цепи и шаг назад. Контактом считали два звена, расположенных в одном узле решетки (самопересечения). Если в месте контакта происходила спивка, то пара звеньев, образующих спивку, всегда, во всех конформациях занимала один узел решетки, образуя узел сетки. Образование спивок между звеньями, разделенными одним узлом, запрещалось, поэтому минимальный размер петли, образованной в результате спшивания, составлял четыре звена. Такая модель отвечает макромолекуле, находящейся в  $\theta$ -растворителе, причем звено модельной цепи отвечает линейному участку макромолекулы, не меньшему сегмента. Мы допускали, что спивку может образовать любое звено цепи, — это отвечает макромолекуле, активные группы которой расположены строго на равных расстояниях вдоль цепи. Каждое звено может войти только в одну спивку.

Кратко опишем процедуру имитации процесса спшивания цепи. Строили случайную конформацию линейной цепи из  $N$  звеньев, подсчитывали число контактов (самопересечений) и запоминали номера звеньев, образующих контакты, т. е. места возможных спивок. Образование спивки осуществляли с вероятностью  $W = \beta Z$ , где  $Z$  — число контактов в данной конформации. Коэффициент  $\beta$  выбирали равным  $1/N$ , так что  $W$  в среднем составляла не более 0,2. Если спшивания не происходило, строили следующую случайную конформацию, снова делалась попытка спшивания и т. д. до образования спивки. Пару звеньев, образующих спивку, выбирали случайно из полного числа контактирующих звеньев в данной конформации. Время образования спивки считали равным

$$t = k_0^{-1} \frac{m + \xi}{N}, \quad (7)$$

где  $m$  — число конформаций, построенных до образования спивки,  $\xi$  — случайное число, равномерно распределенное между 0 и 1.

После осуществления спивки строили ряд случайных конформаций цепи с одной спивкой между определенной парой звеньев до тех пор пока не происходило образования второй спивки, время осуществления которой определяли по формуле (7). Процедуру повторяли до получения цепи с заданным числом спивок или

до заданного времени, причем общее время достижения  $s$ -й шивки определяли как

$$\tau_s = \sum_1^s t_j, \quad (8)$$

где  $t_j$  — время ожидания появления  $j$ -й шивки, рассчитанное по формуле (7).

Отметим, что после осуществления очередной шивки мы вначале изменяли положение шивок в пространстве, делая попытки передвинуть последовательно каждую шивку в один из ближайших узлов решетки. Число попыток перемещения каждого узла  $r$  должно быть таким, чтобы ход процесса не зависел от числа перемещений. Было установлено, что  $r=N$  достаточно хорошо отвечает этому требованию. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведена зависимость изменения средних размеров цепи в ходе спшивания для разных  $r$  ( $r=0$  отвечает модели с неподвижными шивками).

После того, как установилось положение шивок в пространстве, случайным образом строили участки цепи между шивками, подсчитывали число контактов и промеряли, образуется ли следующая шивка. В случае неудачи снова проводили движение узлов.

Многократное повторение процедуры спшивания для независимых начальных конформаций линейной цепи позволило получить полную кинетическую кривую и оценить зависимость конформационных характеристик цепи от числа шивок.

Расчеты проводили на ЭВМ БЭСМ-6 для цепей из 30, 50, 100 и 150 звеньев. Максимальное время кинетической процедуры для цепей из 100 и 150 звеньев составляло  $0.5k_0^{-1}$ , а для цепей из 30 и 50 звеньев было равно  $2k_0^{-1}$ . Для получения оценок средних размеров и средних равновесных чисел контактов генерировали цепи, имеющие до 10 шивок. Усреднение проводили по 100–200 реализациям процесса спшивания для  $N=100$  и 150 и по 500 реализациям для  $N=30$  и 50.

**Кинетика спшивания.** Кинетическая кривая реакции спшивания (зависимость от времени среднего числа шивок  $\bar{n}(t)$  или средней степени спшивания

$\theta(t)$ , рассчитанная нами с помощью только что рассмотренного алгоритма, является статистическим аналогом точного решения системы уравнений (3). Для ответа на вопрос, насколько хорошо процесс спшивания описывается приближенной системой уравнений (3'), необходимо прежде всего знать, как зависят от числа шивок средние равновесные числа контактов. Такие оценки были проведены, и результаты их представлены на рис. 2. Для цепей с числом шивок  $>10$  усреднение проводили с помощью данных кинетической процедуры.

Для начальных участков зависимостей среднего числа контактов от числа шивок методом наименьших квадратов построены прямые в соответствии с выражением (4). Значения коэффициентов приведены ниже.

$N$	30	50	100	150
$A$	0,97	1,30	2,27	3,05
$B$	3,85	7,85	18,0	32,8

С увеличением длины цепи растут как коэффициент  $B$ , отвечающий за начальную скорость процесса, так и фактор ускорения  $A$ .

На рис. 3 приведены кинетические кривые процесса спшивания для разных длин цепей. Для длинных цепей удалось рассчитать только на-

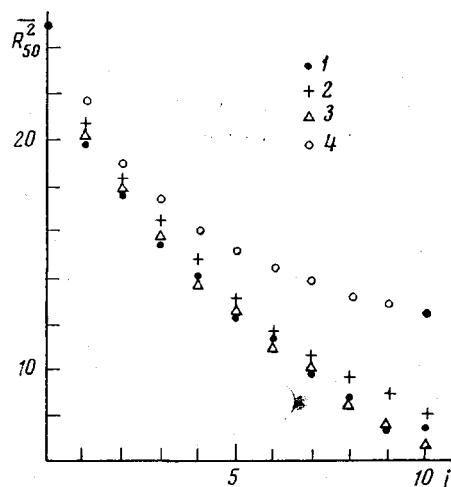


Рис. 1. Зависимость результатов расчета среднего квадрата радиуса инерции в спищих цепях от числа шивок  $j$  при  $r=0$  (1); 5 (2); 50 (3) и 100 (4);  $N=50$

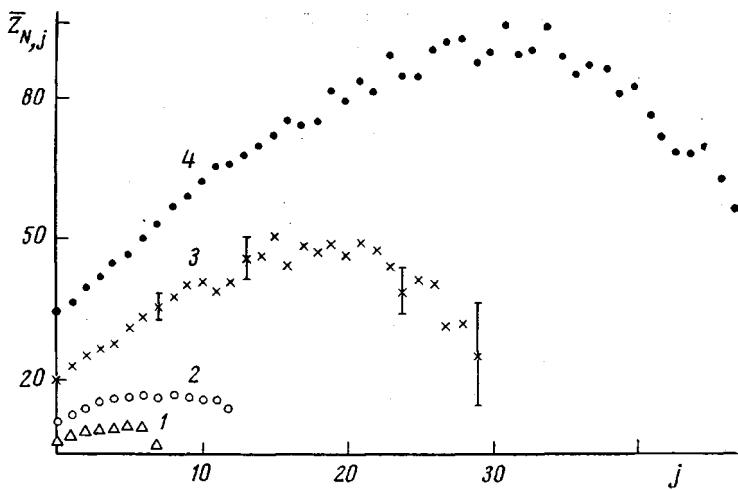


Рис. 2. Зависимость среднего числа контактов  $Z_{N,j}$  от числа спивок  $j$ . Здесь и на рис. 3–5  $N=30$  (1); 50 (2); 100 (3) и 150 (4)

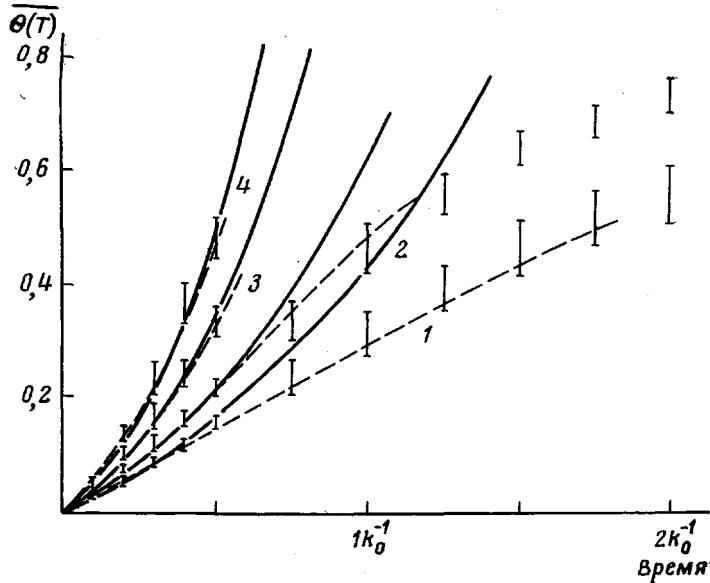


Рис. 3. Зависимость средней степени сшивания  $\bar{\theta}(T)$  от времени

чальные участки кривых. Пунктирной линией показаны решения приближенной системы уравнений (3'). Расчет проводили методом Рунге – Кутта, а вместо  $\bar{Z}_j$  были взяты их оценки. Сплошные линии представляют собой решения системы (3') в линейном приближении (уравнение 6) с коэффициентами  $A$  и  $B$ , приведенными выше. Хорошо видно, что решение приближенной системы практически совпадает с монте-карловским на всем интервале степеней превращения. Линейное приближение (6) достаточно точно описывает начальные участки кинетических кривых.

В ходе реакции меняется распределение цепей по числу спивок. Точное распределение в любой момент времени является решением системы кинетических уравнений (3). При совершенно случайном процессе сшивания, когда вероятность образования спивки не зависит от того, имеются ли уже в цепи спивки, распределение по числу спивок должно

подчиняться закону Пуассона

$$\Phi(j) = \frac{\bar{n}^j}{j!} e^{-\bar{n}} \quad (9)$$

Поскольку дисперсия распределения Пуассона равна его математическому ожиданию, т. е. в точности среднему числу спивок, зависимость дисперсии от времени будет описываться самой кинетической кривой. Оценки истинных значений дисперсии распределения продуктов реакции по числу спивок в ходе реакции показывают, что это распределение значительно шире пуссоновского, и на начальных степенях превращения ширина его растет с ростом глубины реакции значительно быстрее (рис. 4).

Можно найти точное выражение для дисперсии этого распределения в линейном приближении, которое, как мы выяснили, справедливо на малых степенях превращения. Система уравнений (3') в линейном приближении может быть легко преобразована в уравнение для  $\bar{n}^2(t) =$

$$= \frac{1}{C} \sum j^2 C_j(t), \quad \text{решение которого}$$

$$\bar{n}^2(t) = \overline{(n(t))^2} + e^{k_0 A t} \bar{n}(t) = \frac{B^2}{A^2} (e^{k_0 A t} - 1)^2 + e^{k_0 A t} \frac{B}{A} (e^{k_0 A t} - 1), \quad (10)$$

а коэффициенты  $A$  и  $B$  являются параметрами линейных зависимостей для средних чисел контактов на малых степенях сшивания (см. выше). Тогда дисперсия распределения цепей по числу спивок в любой момент времени дается выражением

$$D = \bar{n}^2 - (\bar{n})^2 = e^{k_0 A t} \bar{n}(t) \quad (11)$$

Из рис. 4, а следует, что для длинных цепей на малых степенях превращения дисперсия, рассчитанная по формуле (11), лежит между оценкой истинной дисперсии и пуссоновской. Для коротких цепей (рис. 4, б) по мере увеличения степени сшивания истинное распределение быстро сужается за счет накопления цепей с числом спивок, близким к максимальному.

**Размеры и форма спицых цепей.** Внутримолекулярное сшивание сопровождается уменьшением размеров полимерного клубка. Под размерами мы понимаем, как обычно, средний квадрат расстояния между концами цепи  $\bar{h}_N^2$  и средний квадрат радиуса инерции  $\bar{R}_N^2$ . На рис. 5 приведены зависимости относительных размеров спицых клубков от доли спицых звеньев  $\theta$ . Отметим существенную нелинейность этих зависимостей. С ростом длины цепи эффект поджимания полимерного клубка при сшивании увеличивается.

Форму макромолекулы можно характеризовать отношением осей эквивалентного эллипсоида вращения  $P$  [6]. Для гауссова клубка  $P=3$ , для сферы — 1. Расчет показывает, что для цепей из 30 и 50 звеньев при увеличении степени сшивания от 0 до 0,4 величина параметра  $P$  изменяется от 3 до 2,3—2,4, т. е. происходит некоторое уменьшение анизотропии. Для более длинных цепей вплоть до степени сшивания  $\theta=0,2$  вследствие значительного разброса данных заметного уменьшения анизотропии обнаружить не удалось.

При сшивании происходит также изменение распределения звеньев полимерной цепи. Характеристикой такого распределения может служить распределение вероятностей петель по размерам. Для гауссова клубка вероятность петли дается хорошо известным выражением

$$F(\lambda) = \text{const } \lambda^{-\frac{3}{2}}, \quad (12)$$

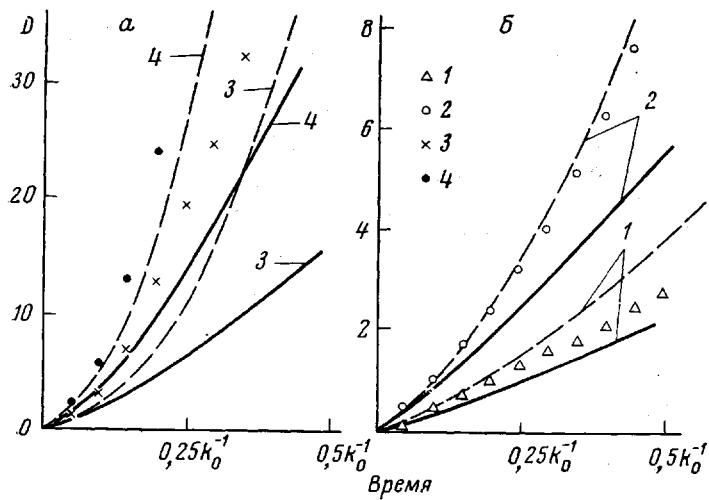


Рис. 4

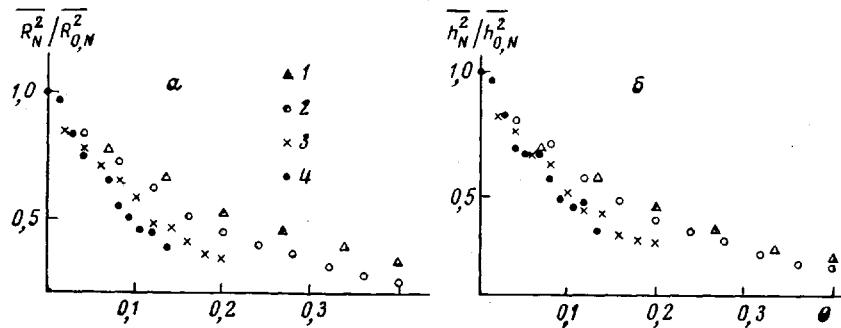


Рис. 5

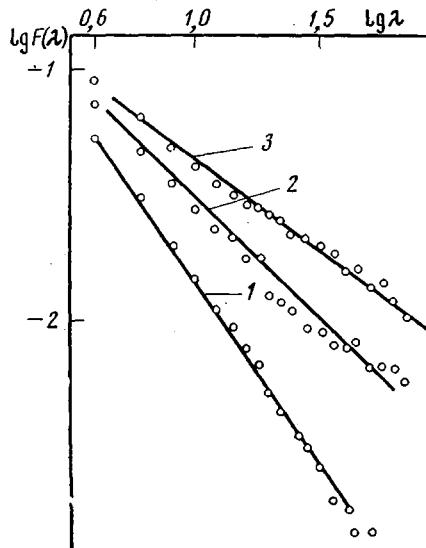


Рис. 6

Рис. 4. Зависимости дисперсии распределения цепей  $D$  по числу сшивок от времени; сплошные кривые соответствуют распределению Пуассона, пунктирные – расчет по уравнению (11)

Рис. 5. Зависимость относительных размеров полимерного клубка  $R_N^2/R_{0N}^2$  (а) и  $h_N^2/h_{0N}^2$  (б) от степени сшивания  $\theta$

Рис. 6. Распределение петель по размерам в координатах  $\lg F(\lambda) - \lg \lambda$  для цепи из 150 звеньев без сшивок (1), с 5 (2) и 10 сшивками (3). Показатели степени  $\alpha$  соотношений  $F(\lambda) = \lambda^{-\alpha}$  равны 1,5 (1); 1,0 (2) и 0,7 (3)

т. е. тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах  $\lg F(\lambda) - \lg \lambda$ , должен быть равен  $-^{3/2}$  (здесь  $\lambda$  — число звеньев в петле). На рис. 6 приведены соответствующие зависимости для цепи из 150 звеньев с числом спивок 0,5 и 10. С ростом числа спивок наклон уменьшается по абсолютной величине, т. е. значительно возрастает вероятность образования петель большего размера.

Таким образом, проведенное исследование позволило выяснить основные закономерности процесса внутримолекулярного спшивания.

1. Реакция внутримолекулярного спшивания является автоускоряющейся, причем скорость и ускорение увеличиваются с ростом длины цепи.

2. На начальных стадиях реакции спшивания кинетика процесса описывается простым уравнением (6).

3. Внутримолекулярное спшивание сопровождается существенным изменением средних размеров и распределения звеньев внутри полимерного клубка.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение влияния объемных эффектов, с одной стороны (принятая в нашей работе модель полимерной цепи является «бестелесной», такая цепь может стянуться в точку), и способа расположения реакционноспособных групп в цепи полимера — с другой.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Morawetz, Pure Appl. Chem., 38, 267, 1974.
2. S. F. Edwards, K. F. Freed, J. Phys., C3, 739, 750, 760, 1970.
3. G. Allen, J. Burgess, S. F. Edwards, D. J. Walsh, Proc. Roy. Soc., London, A334, 453, 465, 477, 1973.
4. Н. К. Бонецкая, В. И. Иржак, А. М. Ельяшевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 222, 140, 1975.
5. И. И. Романцова, Ю. А. Таран, О. В. Ноа, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 234, 109, 1977.
6. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., A9, 1150, 1967.