

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, Б. А. Громов, А. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
2. Б. А. Громов, В. В. Едемская, Е. С. Торсунова, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1967, № 10, 55.
3. D. Burk, R. T. Milher, Industr. and Engng Chem., 4, 3, 1932.
4. I. I. Perkins, Industri. and Engng Chem., 15, 61, 1943.
5. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Ладер, Высокомолек. соед., 1, 1969, 1959.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
7. В. М. Гольберг, М. М. Белицкий, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A17, 303, 1975.
8. Физический энциклопедический словарь, т. 1, «Советская энциклопедия», 1960, стр. 622.

STATIC MANOMETRIC SYSTEM FOR QUANTITATIVE MEASUREMENT OF GAS ABSORPTION DURING THERMAL OXIDATION REACTIONS OF POLYMERS

*Belitskii M. M., Gol'dberg V. M., Esentn V. N.,
Krasotkina I. A.*

Summary

It is shown that a static manometric system can be used for measuring the oxygen absorption rate during thermal oxidation of polymers.

УДК 541.64:539.2:681.142

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ЭВМ КОНФОРМАЦИЙ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ И ИМИТАЦИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЕТКИ

Ельяшевич А. М.

Предложен метод построения выборочного ансамбля конформаций решеточной модели полимерной сетки путем генерирования на ЭВМ цепи Маркова, в которой состояниями являются конформации сетки, и метод имитации процесса образования сетки в условиях, когда после возникновения каждого узла сетки происходит полная перестройка конформации сетки.

За последние годы широкое распространение получили методы исследования конформационных свойств макромолекул путем генерирования на ЭВМ ансамбля конформаций цепочек на пространственных решетках [1], причем в большинстве работ исследовалась линейные цепочки. Изучение конформаций полимерных сеток затруднено тем, что для вычисления конформационных характеристик необходимо проводить двойное усреднение: для сетки с определенным распределением (конфигураций) узлов – по ансамблю возможных конформаций, а затем по ансамблю сеток с различными конфигурациями узлов. Состав последнего ансамбля определяется условиями, в которых происходит образование сетки. В работе [2] исследованы конформационные свойства сетки, образованной в результате внутримолекулярного спшивания линейной макромолекулы, происходящего с такой скоростью, что за время, требуемое для полного завершения процесса спшивания, конформация спшиваемой цепи не успевает перестроиться. В работе [3] была проведена имитация на ЭВМ кинетики образования внутримолекулярной сетки, причем после образования каждой новой спшивки конформации участков цепей между узлами сетки изменялись, но сами узлы оставались неподвижными.

В настоящей работе предлагается алгоритм, позволяющий исследовать конформации сеток, образованных в условиях, когда после образования каждого нового узла успевает произойти полная перестройка конформации сетки. Этот алгоритм применим для исследования как макромолекул с внутримолекулярными спшивками, так и сеток, образованных путем межмолекулярного спшивания.

Общая схема процесса образования сетки. Основное допущение, заложенное в схему имитации процесса образования сетки, состоит в том, что спшивка может образоваться только между звенями полимерной цепи, случайно сближившимися в пространстве (образовавшими контакт), и в результате образования спшивки этот контакт фиксируется. Фиксация контакта рассматривается как случайный процесс, характеризуемый определенной константой скорости, не зависящей от времени.

На рис. 1 показаны последовательные этапы образования сетки. Сначала анализируется ансамбль конформаций линейных цепочек и считается, что в одной из конформаций в некоторый момент времени t_1 происходит фиксация одного из контактов

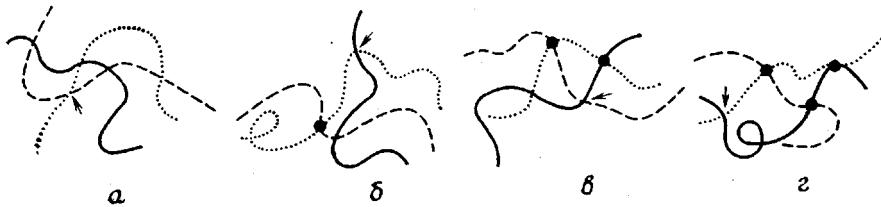


Рис. 1. Последовательные этапы образования сетки (а — г). Различные полимерные цепи обозначены разными линиями. Стрелкой указано место образования очередного узла

между звеньями, приводящая к образованию первого узла сетки. Затем анализируется ансамбль конформаций цепочек с одним узлом и в одной из конформаций имитируется образование в момент времени t_2 следующего узла и т. д., вплоть до достижения определенного числа узлов сетки или до истечения определенного времени. При повторении процедуры имитации снова, начиная с совокупности линейных цепей, осуществляется уже другая конфигурация узлов, и усреднение по ряду реализаций позволяет вычислить средние характеристики хода кинетики спшивания и конформационные свойства сеток на определенных этапах их образования.

Описанная схема содержит два основных элемента: построение ансамбля конформаций сетки, в которой фиксировано взаимное положение определенных пар звеньев (конфигурация узлов); выбор из ансамбля конформаций, в которой образуется очередной узел, и определение времени, через которое это произойдет.

Моделирование конформаций полимерной сетки на решеточной модели. Сначала рассмотрим простейшую модель полимерной сетки, образованной в результате спшивания линейных макромолекул и находящейся в θ -растворителе. Пусть конформация каждой макромолекулы, образующей сетку, моделируется цепочкой на объемноцентрированной решетке, причем соседние звенья полимерной цепи располагаются в соседних узлах решетки. Каждый узел решетки имеет восемь ближайших соседей, координаты которых отличаются от соответствующих координат этого узла на $+1$ или -1 , длина связи между ближайшими по цепи звеньями оказывается при этом равной $\sqrt{3}$. В такой модели разрешены и самопересечения, и пересечения цепочек, т. е. попадание двух звеньев одной или разных цепочек в один узел решетки. Поскольку каждое звено моделирует не отдельный атом, а участок макромолекулы размером порядка размера сегмента, попадание двух звеньев в один узел решетки означает не то, что два атома попали в одну точку пространства, а то, что два сегмента сблизились на расстояние, меньшее длины сегмента. Звенья, попавшие в один узел решетки, считаются контактирующими, и между ними может образоваться спшивка, приводящая к тому, что разрешенными считаются только конформации, в которых каждая пара спищих между собой звеньев всегда помещается в один узел решетки, образуя узел сетки, который соединяется с другими узлами сетки участками цепочки, состоящими из определенного числа звеньев. В узел может также входить концевой участок цепочки.

Рассмотрим ансамбль возможных конформаций полимерной сетки, в которой имеется s узлов. Если эта сетка образована путем спшивания k линейных цепей из N звеньев, в ней имеется $2s-k$ участков, соединяющих узлы и состоящих из n_j звеньев каждый, и $2k$ концевых участков, в которые входит всего n_k звеньев

$$n_k = Nk - \sum_{j=1}^{2s-k} n_j \quad (1)$$

Конформации сетки могут отличаться как положением в пространстве узлов сетки, так и конформациями, которые принимают участки цепочки, соединяющие

узлы, и концевые участки. Число различных конформаций, которые может принимать участок, состоящий из n звеньев и соединяющий узлы сетки, находящиеся в точках с координатами x и $x + \Delta x$, отлично от нуля только в том случае, если все составляющие имеют ту же четность, что и n , и по абсолютной величине не превосходят n . Тогда оно равно [4]

$$W(n, \Delta x) = \prod_{j=1}^3 C_n^{(n-\Delta x_j)/2}, \quad (2)$$

где C_n^m – число сочетаний из n элементов по m . Число конформаций концевого участка цепочки, содержащего n звеньев, не зависит от положения узлов в пространстве и равно 8^n .

Полное число конформаций, доступных сетке при расположении ее узлов в узлах решетки с определенными координатами $\{x^{(i)}\}$, равно:

$$P(\{x^{(i)}\}) = \prod_{j=1}^{2s-h} W(n_j, \Delta x_j) 8^{n_k}, \quad (3)$$

где Δx_j – разность координат узлов, которые соединяют j -й участок цепочки. В Приложении мы приведем простой алгоритм определения n_j и Δx_j при заданной конфигурации узлов сетки.

Строя конформацию сетки, мы сначала располагаем в пространстве узлы сетки, а затем уже определяем координаты всех звеньев цепочек, образующих сетку. Для того, чтобы выборочный ансамбль конформаций был статистически правильным, необходимо, чтобы вероятность осуществления определенного расположения узлов сетки была пропорциональна $P(\{x^{(i)}\})$. Этого можно достичь путем построения цепи Маркова, в которой состояниями являются определенные расположения узлов сетки в пространстве, т. е. в узлах решетки, а вероятности переходов между состояниями выбраны так, что предельные вероятности всех расположений пропорциональны величинам $P(\{x^{(i)}\})$. Тогда, приняв за начальное любое допустимое расположение узлов сетки, например, отвечающее конформации, в которой образовалась последняя шпинка, и проведя перестройку достаточное число раз, можно получить расположение узлов сетки, независимое от исходного, при соблюдении статистически правильного соотношения между различными расположениями [5].

Наиболее простой способ изменения положения узлов сетки заключается в пробном перемещении случайно выбранного узла сетки в один из шести узлов решетки, одна из координат которого отличается от соответствующей координаты узла решетки, занимаемого узлом сетки, на $+2$ или -2 , а остальные координаты совпадают. Вероятности p_{ij} перехода от расположения узлов сетки i к расположению j выбираются следующим образом:

$$p_{ij} = \lambda_{ij}/6s, \quad \text{если } W_{ij} \geq 1 \quad (4)$$

$$p_{ij} = W_{ij} \lambda_{ij}/6s, \quad \text{если } W_{ij} < 1$$

$$p_{ii} = 1 - \sum_j p_{ij},$$

где $W_{ij} = P(\{x^{(j)}\})/P(\{x^{(i)}\})$, $\lambda_{ij} = 1$, если расположения i и j могут быть получены одно из другого движением одного узла сетки описанным выше образом, и 0 – во всех остальных случаях. Такой выбор p_{ij} обеспечивает пропорциональность предельных вероятностей расположений величинам $P(\{x^{(i)}\})$ [6].

Фактически мы рассматриваем узлы сетки как систему квазичастиц, взаимодействие между которыми реализуется в том случае, когда узлы соединены участками цепочки, псевдопотенциал взаимодействия равен $-kT \ln W(n, \Delta x)$, и применяем к ним обычную процедуру Монте-Карло для расчета статистических свойств низкомолекулярных жидкостей [7].

Величину W_{ij} при перемещении одного узла описанным способом легко рассчитать, так как в выражении (3) изменяются только члены, отвечающие участкам цепочки, входящим в передвигаемый узел, а величина $W(n, \Delta x)$ должна при изменении координаты Δx_i на ± 2 соответственно умножаться на величину $(n \mp \Delta x_i)/(n \pm \Delta x_i + 2)$.

При заданном расположении узлов сетки в пространстве случайную конформацию участков цепочек между узлами можно построить, используя алгоритм, предложенный для моделирования конформаций колышевых макромолекул [4]. Если начальное звено находится в точке с координатами x , а за n шагов нужно попасть в точку с координатами $x + \Delta x$, то шаг с вектором $\delta^l (1 \leq l \leq 8)$ должен быть выбран с

вероятностью

$$W(\delta^l) = \prod_{j=1}^3 \frac{n - \Delta x_j \delta_j^l}{2n}, \quad (5)$$

где δ_j^l принимают значения +1 и -1.

Итак, для того чтобы построить выборочный ансамбль конформаций полимерной сетки с определенной конфигурацией узлов, используя модель цепочки на объемно-центрированной решетке, без всяких запретов, необходимо: выбрать любое допустимое расположение узлов сетки; изменять положение узлов, пользуясь методом Монте-Карло в соответствии с переходными вероятностями (4); через определенное число движений узлов сетки строить полную конформацию всей сетки, определяя координаты всех ее звеньев.

Средние конформационные характеристики сетки с заданной конфигурацией узлов получатся путем усреднения по всем полным конформациям сетки. Представительность ансамбля определяется числом осуществленных перемещений узлов сетки в пространстве и числом построенных конформаций сетки.

Описанный алгоритм допускает распространение на более широкий класс решеточных моделей, в которых допустимыми являются не все восемь возможных шагов на объемноцентрированной решетке, и, кроме того, различным конформациям приписываются различные статистические веса и тем самым моделируется жесткость цепи и качество растворителя.

Пусть в процессе построения участка цепочки между узлами или концевого участка цепочки при определении положения звена j восемь возможных шагов с векторами δ^l приводят к энергетически неравноценным конформациям и в результате пристраивания звена с вектором δ^r необходимо учесть статистический вес p_j^r (если $p_j^r=0$, такой шаг вообще запрещен). Вероятность выбора шага с вектором δ^r в этом случае должна осуществляться с вероятностью $W_j(\delta^r)$, равной

$$W_j(\delta^r) = W(\delta^r) p_j^r / \sum_{l=1}^8 W(\delta^l) p_j^l, \quad (6)$$

а полученной конформации приписываются поправочный множитель q_j :

$$q_j = \sum_{l=1}^8 W(\delta^l) p_j^l, \quad (7)$$

как это делается при построении ансамбля линейных цепочек по методу Розенблютов [8, 9]. Если $q_j=0$, то конформация является запрещенной.

Всей построенной конформации сетки i сопоставляется множитель Q_i , полученный путем перемножения множителей q_j , вычисленных на отдельных шагах построения участков цепочки. При перемещении узлов сетки в пространстве необходимо рассматривать переходы не просто между различными расположениями узлов сетки, а между конкретными конформациями сетки с различным расположением узлов. Если исходная конформация имела поправочный множитель Q_i , а при пробном передвижении узла получилась конформация с множителем Q_j , то величина W_{ij} в уравнении (4), определяющая вероятность перехода в новую конформацию, отвечающую другому расположению узлов сетки, заменится на величину W_{ij} , равную

$$W_{ij} = \frac{P(\{x^{(j)}\}) Q_j}{P(\{x^{(i)}\}) Q_i} \quad (8)$$

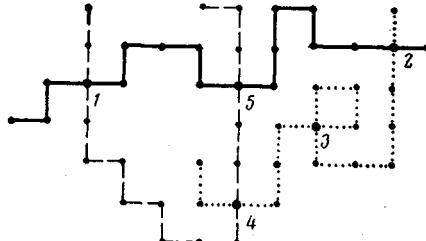
Таким методом можно, например, построить конформацию сетки, образованной цепями, моделируемыми цепочками на тетраэдрической решетке. Разрешенными при этом будут только шаги, отвечающие трем поворотным изомерам с валентным углом 109°: *транс*, *гош⁺* и *гош⁻*, причем статистический вес *транс*-изомера может быть принят отличным от единицы.

Моделирование объемных эффектов может быть осуществлено или приписыванием статистического веса p^k ($p < 1$) конформациям, в которых имеется попадание k пар звеньев, не образующих узел сетки, в один узел решетки [2], или при разрешенном попадании двух звеньев в один узел решетки запретом наложения связей между звеньями, т. е. запрете двум соседним по цепи звеньям попасть в узлы решетки, уже занимаемые другими двумя соседними по цепи звеньями. Конформация такой двухмерной сетки приведена на рис. 2. Для моделей с запретами определенных конформаций затраты машинного времени возрастут, так как возникнет необходимость поиска разрешенных конформаций, в то время как в наиболее простой модели цепоч-

ки на объемноцентрированной решетке все конформации, отвечающие допустимому расположению узлов сетки, являются разрешенными.

Имитация кинетики образования сетки. Пусть сетка на определенном этапе образования может находиться в M различных конформациях, характеризующихся статистическими весами p_i и имеющих m_j пар контактирующих звеньев, т. е. потенциальных мест образования нового узла. Константу скорости образования спшивки между уже сблизившимися звеньями будем считать равной α . Если мы выберем отрезок времени t_0 , настолько малый, что вероятностью образования в течение t_0 двух новых узлов можно пренебречь, но в то же время превышающий время, требующееся для полной перестройки конформации сетки, то вероятность того, что новый узел

Рис. 2. Двухмерная сетка, образованная тремя цепями на квадратной решетке с запретом наложения связей. Цифрами обозначены номера узлов в той последовательности, как они образовались



образуется в определенной j -й конформации в течение времени t_0 будет равна

$$D_j = \alpha m_j t_0 \beta_j, \quad (9)$$

где β_j — средняя доля времени, проводимая сеткой в конформации j , равная в силу эргодической гипотезы [10]

$$\beta_j = p_j / \sum_{i=1}^M p_i. \quad (10)$$

Осуществление любой возможной спшивки в этой конформации равновероятно.

Эту вероятность мы представим как произведение β_j -вероятности выбора из ансамбля именно конформации j , осуществляемого в соответствии с процедурой, описанной в предыдущем разделе, на вероятность того, что в этой конформации образуется новый узел. Если t_0 выбрано таким, что выполняется условие

$$\alpha t_0 m_{\max} \ll 1, \quad (11)$$

где m_{\max} — максимально возможное число контактов, то можно осуществить следующую простую кинетическую схему.

1. Строится одна из конформаций ансамбля, причем выбор производится так, чтобы вероятность выбора каждой конформации была пропорциональна ее статистическому весу.

2. Определяется число контактов в этой конформации i , если выполняется условие

$$\alpha t_0 m_j \geq \xi, \quad (12)$$

где ξ — случайное число, равномерно распределенное между 0 и 1, то считается, что за время t_0 произошла новая спшивка в выбранной конформации, причем время ее образования с равной вероятностью лежит в пределах отрезка времени t_0 . То, какой из контактов превратился в узел, определяется также случайным образом.

3. Если условие (12) не выполняется, то считается, что за время t_0 новый узел не образовался, и строится новая конформация сетки.

Если новый узел образовался после b неудач, время его образования считается равным $t_0(b+\xi)$. Как показывают оценки, эта схема работает с точностью до нескольких процентов по сравнению с совершенно строгой схемой, если среднее число неудач при определении места образования нового узла достигает 10.

Может быть осуществлена еще более простая схема определения конформации, в которой образуется новый узел. По этой схеме полное число контактов не вычисляется, а в построенной конформации случайнным образом выбирается пара звеньев, и, если они контактируют, считается, что между ними образовалась спшивка. Процедура повторяется до тех пор, пока выбранная пара звеньев не оказывается контактирующей, причем через каждые b_1 испытаний строится новая случайная конформация. Время t возникновения спшивки определяется при этом как

$$t = (b_2 + \xi) / \alpha m_0, \quad (13)$$

где b_2 — полное число испытаний, m_0 — общее число возможных вариантов пар звеньев. Алгоритм обеспечивает точность в несколько процентов, если b_2 превышает b_1 в среднем более, чем в 10 раз.

Заключение. Описанный метод был применен в работе [11] для изучения кинетики внутримолекулярного сшивания и конформационных свойств спицовых макромолекул. Он может быть использован и для исследования различных свойств сеток, образованных путем межмолекулярного сшивания, протекающего уже после завершения процесса полимеризации или одновременно с ним (в последнем случае число звеньев в цепях увеличивается определенным образом).

Поскольку непосредственно моделируются отдельные конформации сетки, метод позволяет «видеть» конкретную конформационную структуру сетчатых полимерных систем на разных стадиях образования сетки и исследовать особенности ближнего порядка и распределение локальной плотности звеньев в пространстве и тем самым выявлять характер неоднородностей, возникающих в процессе сшивания.

Автор выражает благодарность Ю. Я. Готлибу и О. В. Ноа за стимулирующее обсуждение работы в процессе ее выполнения.

Приложение

Алгоритм записи конфигурации сетки. Если сетка образована k цепями, состоящими каждая из N звеньев, вводится сквозная нумерация звеньев, так что i -е звено j -й цепи имеет номер $i+(j-1)N$. Формируется массив НЗУ — номеров звеньев, входящих в узлы, упорядоченный в порядке возрастания номеров звеньев. В этот массив вводятся нулевые номера, разделяющие номера звеньев, входящих в разные цепи, а также отмечающие начало и конец массива. Таким образом, массив НЗУ для сетки с s узлами содержит $2s+k+1$ элементов. Полное число конформаций, доступных сетке, образованной цепями на объемноцентрированной решетке без запретов, вычисляется по следующей формуле:

$$P(\{x^{(i)}\}) = \prod_{j=1}^{2s+k} W(z_{j+1}-z_j, X[z_{j+1}] - X[z_j]) \mu_j \mu_{j+1} 8^{z_{j+1}(1-\mu_j)+(N-z_j)(1-\mu_{j+1})}, \quad (\text{п.1})$$

где $\mu_j=0$ если $z_j=0$ и $\mu_j=1$, если $z_j \neq 0$ (z_j — j -й элемент массива НЗУ).

Формируется двухмерный массив МУЗ — мест узловых звеньев, элементы которого указывают место, занимаемое в массиве НЗУ звеном, входящим в определенный узел сетки.

Для того чтобы определить, участками какой длины связан определенный узел сетки с другими узлами и каковы координаты этих узлов, достаточно найти с помощью массива МУЗ места двух звеньев, образующих узел, в массиве НЗУ и определить, какие номера звеньев занимают в этом массиве места, соседние с этими местами. Если окажется, что место занято нулевым элементом, это означает, что в узел входит свободный конец цепи. С помощью массива координат всех звеньев X легко вычисляются координаты начала и конца любого участка цепи, соединяющего выбранный узел с другим узлом сетки.

Для двухмерной сетки, образованной тремя цепями, состоящими из 18 звеньев каждая, и имеющей пять узлов, одна из конформаций которой приведена на рис. 2, описанные массивы имеют следующий вид: НЗУ (14): 0, 4, 10, 17, 0, 21, 30, 33, 0, 39, 43, 47, 53, 0; МУЗ (5, 2): 2, 4, 11, 3, 7; 6, 13, 12, 8, 10.

В массиве МУЗ сначала перечислены наименьшие номера звеньев, входящих в каждый узел, а затем наибольшие. Номера соответствующих узлов указаны на рис. 2.

Институт высокомолекулярных
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Дащевский, Сб. Теоретические аспекты конформаций макромолекул, Итоги науки, серия органич. химия, 1975, стр. 5.
2. Н. К. Бонсукая, В. И. Иржак, А. М. Ельяшевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 222, 140, 1975.
3. И. И. Романцова, Ю. А. Таран, О. В. Ноа, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 234, 109, 1977.
4. А. В. Вологодский, А. В. Лукашин, М. Д. Франк-Каменецкий, В. В. Аншелевич, Ж. экспер. и теорет. физики, 66, 2153, 1974.
5. Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, Изд-во АН СССР, 1954.
6. Ф. Буд, Сб. Физика простых жидкостей, Экспериментальные исследования, «Мир», 1973, стр. 275.

7. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, Метод Монте-Карло в статистической термодинамике, «Наука», 1977.
8. W. N. Rosenbluth, A. W. Rosenbluth, J. Chem. Phys., 23, 356, 1959.
9. А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Молек. биол., 5, 204, 1971.
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1976.
11. И. И. Романцова, Ю. А. Таран, О. В. Ноа, Ю. Я. Готлиб, А. М. Ельяшевич, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A19, 2800, 1977.

METHODS OF COMPUTER SIMULATION OF THE MACROMOLECULAR
CHAIN CONFORMATIONS IN POLYMERIC NETWORKS AND OF THE
NETWORK FORMATION PROCESS

El'yashevich A. M.

Summary

A method is suggested for constructing a selective set of conformations of a lattice model of polymeric network by generation with the use of an electronic computer of a Markov chain in which the network conformations are the states, as well as a method for simulation of the network formation process under the conditions when the formation of each cross-link is followed by complete rearrangement of the network conformation.