

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИОННАЯ УПРУГОСТЬ ЦЕПЕЙ
МОЛЕКУЛ ДИЭПОКСИДОВ

*Тополкараев В. А., Руднев С. Н., Ошмян В. Г.,
Берлин А. А., Олейник Э. Ф., Прут Э. В.*

Методом математического моделирования Монте-Карло проведен анализ конфигурационного набора реальных молекул диэпоксидов. В результате расчета получено, что зависимость энтропийной упругости коротких цепей диэпоксидов от удлинения носит ступенчатый характер, а их конфигурационное поведение существенно отличается от принимаемых обычно ланжевенова и гауссова приближений.

При моделировании равновесных упругих и прочностных свойств густо-спущих полимерных сеток часто остается открытym вопрос об истинной упругости межузловой цепи и правильности использования или гауссова, или ланжевенова приближений. Надо сказать, что, зная химическую структуру цепи, ее геометрию и энергии конформеров, можно вычислить функцию распределения расстояний между концами отдельной цепи, а следовательно, и ее равновесную упругость [1]. При этом возможно как точное вычисление аналитического вида функции [1, 2] (слишком громоздкое, однако, для цепей сложной геометрии), так и численный расчет методами математического моделирования [1]. В данной работе проведено моделирование конфигураций цепей молекул диэпоксидов, рассмотренных в работе [3], методом Монте-Карло на ЭВМ.

В основу расчета положена аналогия между конфигурацией цепной молекулы и случайным блужданием, состоящим из шагов определенной длины, равных длинам связи реальной молекулы. Поскольку направление каждой связи частично коррелирует с направлениями ее соседей в цепи, был использован вариант блуждания, учитывающий корреляции, обусловленные валентными углами и потенциалами, тормозящими вращение вокруг связи.

Для упрощения расчета вращательные состояния связей выбирали на основе поворотно-изомерного приближения, согласно которому непрерывное распределение по конформационным углам поворота заменяется распределением по нескольким дискретным состояниям [1, 2]. Ввиду преимущественно трехкратного характера потенциалов внутреннего вращения, конформации связи описывали тремя поворотными изомерами: *транс* ($\phi_r=0^\circ$), *гош⁺* ($\phi_g^+=+120^\circ$), *гош⁻* ($\phi_g^-=-120^\circ$).

Если принимать статистическую сумму *транс*-состояния за единицу, то для вращательных состояний связи она выражается в виде [1]

$$Z = (1 + \sigma + \sigma), \quad (1)$$

где

$$\sigma = \exp(-E_g/RT) \quad (2)$$

Здесь E_g — энергия *гош*-состояния относительно *транс*-состояния. На каждом шаге случайного блуждания выбор одного из трех поворотных углов $\{\phi\}$ осуществляли методом Монте-Карло с учетом статистических

весов (2) каждого состояния. При этом предполагались одинаковые потенциалы внутреннего вращения для всех связей.

Существует весьма важное отличие между конфигурацией полимерной цепи и случайными блужданиями: траектория случайных блужданий может самопересекаться, в то время как для цепной молекулы это запрещено. Поэтому из общего числа конфигураций случайных блужданий для реальной цепной молекулы приемлема только та, которая совершенно свободна от самопересечений. Исключение самопересечений является фактически учетом объема, занимаемого атомами цепи. Рассматривали случайные блуждания в потенциале

$$\Psi(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases}, \quad (3)$$

что позволило учесть эффект дальнодействия и исключить свернутые конфигурации, для которых атомы цепи сближались на расстояние меньше r_0 .

Приближенные фракции распределения $W(r)$ находили численно на основе анализа расстояний между концами цепи для большого числа конфигураций случайных блужданий ($N_{\text{конф}}=8000$). Дальнейшее увеличение числа случайных блужданий в 4 и более раз не приводило к заметным изменениям $W(r)$. Вклад каждой конфигурации рассматривался с учетом конфигурационной статистической суммы.

$$Z = \exp(-E\{\phi\}/RT), \quad (4)$$

где $E\{\phi\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i$. Здесь предполагается, что конфигурационная энергия

рассматриваемой цепи разделяется на сумму энергий E_i , причем каждый такой вклад в энергию определяется конформацией каждой скелетной связи i по отношению к ее соседям (конечные связи $i=1$ и $i=n$ исключаются).

Функции распределения нормировали так, что

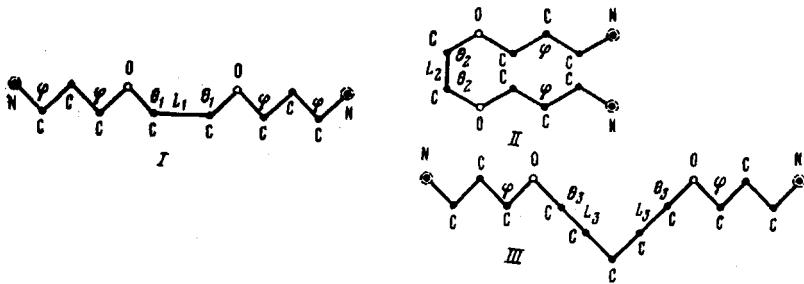
$$\int_{r_0}^{r_{\max}} W(r) \cdot 4\pi r^2 dr = 1 \quad (5)$$

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи находили по формуле

$$\int_{r_0}^{r_{\max}} W(r) \cdot 4\pi r^4 dr = \overline{r^2} \quad (6)$$

Согласно работе [1], проблему пространственной конфигурации цепной молекулы можно разделить на две отличные части. Первая из них определяется геометрическими параметрами (длинами связей и валентными углами) и потенциалами внутреннего вращения вокруг связей, учитывающими стерические взаимодействия между ближайшими по цепи атомами и группами. Вторая часть в основном зависит от взаимодействия удаленных друг от друга по цепи мономерных единиц (объемных эффектов).

На примере молекулы диглицидилового эфира резорцина было рассмотрено влияние эффектов ближнего и дальнего порядка на функцию распределения $W(r)$ и упругое поведение коротких реальных цепей диэпоксидов.



Геометрические параметры цепей приведены на схеме, где $l_{c-o}=1,43 \text{ \AA}$; $l_{c-c}=1,53 \text{ \AA}$; $l_{n-c}=1,46 \text{ \AA}$; $L_1=2,42 \text{ \AA}$; $L_2=1,4 \text{ \AA}$; $L_3=2,78 \text{ \AA}$; $\phi=-110^\circ$; $\theta_1=150^\circ$; $\theta_2=120^\circ$; $\theta_3=180^\circ$ (I — диглицидиловый эфир резорцина — ДГЭР; II — диглицидиловый эфир пирокатехина — ДГЭП; III — диглицидиловый эфир дифенилолпропана — ДЭДП). Величины длин связей и валентных углов взяты из литературы [1] на основе имеющихся экспериментальных данных.

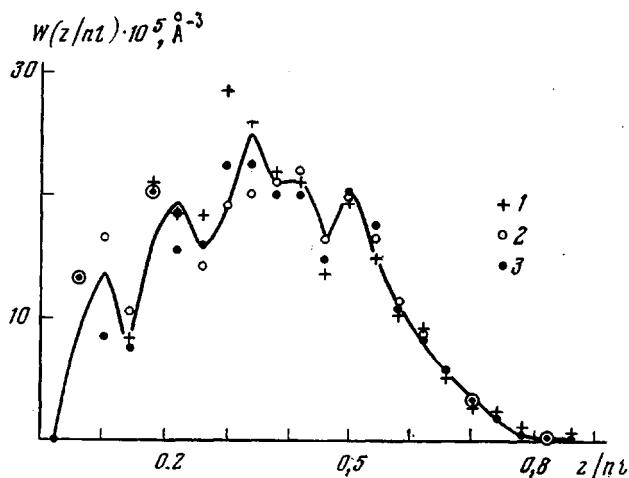


Рис. 1. Зависимость функции распределения для вектора длины цепи ДГЭР от величины исключенного объема: $r_0=0$ (1); $0,3$ (2); $0,6$ (3). Кривая соответствует $r_0=1 \text{ \AA}$

риментальных данных о геометрии сходных по структуре молекул. В связи с близкими величинами углов, при расчетах предполагали, что $\angle CCC=\angle NCC=\angle COC=110^\circ$. Как следует из схемы, анализировалась фактически межузловая цепь эпоксиаминной сетчатой системы.

Для рассматриваемых коротких цепей диэпоксидов малого молекулярного веса (схема) не следовало ожидать значительного эффекта дальнодействия ввиду малой вероятности образования свернутых конформаций цепи. Расчет подтвердил это предположение и показал, что варьирование r_0 в потенциале уравнения (3) от 0 до 1 \AA незначительно влияет на функцию распределения $W(r)$ и характеристическое отношение C_n (рис. 1, 2).

Согласно работе [1], по формулам (7), (8)

$$\bar{f} = kT(\partial \ln W(r)/\partial r)_T \quad (7)$$

$$h_n = -kT(\partial^2 \ln W(r)/\partial^2 r)_T \quad (8)$$

можно рассчитывать среднюю стягивающую силу, действующую на концы цепи, фиксированные на расстоянии r друг от друга, и ее конформационную упругость. Такой расчет был проведен для функций распределения, приведенных на рис. 1. Результаты расчета показаны на рис. 3. Там же

приведена зависимость $-[f(r/nl)]/kT$ для свободносочлененной цепи, которую рассчитывали согласно работе [4] по формуле

$$f = -(kT/l) L^*(r/nl) = -\frac{3kT}{nl^2} r \left[1 + \frac{3}{5} (r/nl)^2 + \frac{99}{175} (r/nl)^4 + \dots \right], \quad (9)$$

где kT – больцмановский фактор; $L^*(r/nl)$ – обратная функция Ланжевена.

Как следует из рис. 1 и 3, конфигурационное поведение цепи диглицидилового эфира существенно отличается от предполагаемых обычно гауссова или ланжевенова приближений. В отличие от общепринятых монотонных зависимостей, в данном случае жесткость одной и той же цепи меняется с удлинением ступенчатым образом (рис. 4). При сильных степенях скрученностя ($r_0 < r \leq 0,8\sqrt{r^2}$) она приближается к нулю (для r , близких к r_0 , между концами цепи действуют растягивающие усилия), в близкой к равновесным размерам области ($0,8\sqrt{r^2} < r < 1,45\sqrt{r^2}$) – постоянна и соответствует упругости свободносочлененной цепи. Выше некоторой критической степени удлинения ($r/nl > 0,7$) жесткость цепи диэпоксида начинает резко возрастать, что обусловлено конечной длиной цепи

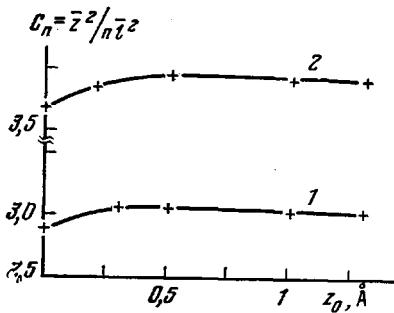


Рис. 2. Зависимость характеристического отношения от величины исключенного объема для цепи ДГЭР (1) и ДЭДП (2)

и в некоторой степени аналогично в некоторой степени аналогично поведению свободносочлененной цепи конечных размеров (рис. 3).

Следующий вопрос, который был рассмотрен, касался эффектов, связанных с различными величинами относительных энергий вращательных

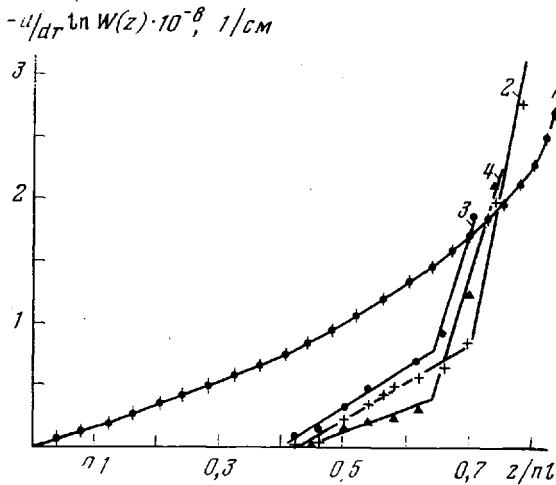


Рис. 3. Зависимость силы, действующей между концами цепи молекулы ДГЭР, от относительного удлинения: расчет в приближении Ланжевена (1); $E_g = E_t = 0$ (2); 0,5 (3); -0,5 ккал/моль (4)

конформеров в потенциале внутреннего вращения связи, т. е. с влиянием на конфигурационный набор цепи взаимодействий ближнего порядка. В соответствии с уравнением (2) варьировали относительные энергии

гош-состояния, изменяя тем самым статистические веса свернутых конформаций.

На рис. 5 приведена зависимость характеристического отношения C_n от E_g . С увеличением энергии свернутого вращательного состояния доля конформаций с малыми расстояниями между концами цепи заметно падает, в то время как число вытянутых конформаций резко возрастает. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи \bar{r}^2 при этом увеличивается.

На рис. 3 приведены зависимости $-f = -d/dr \ln W(r)$ от удлинения для трех значений E_g . Ступенчатый характер изменения жесткости цепи с уд-

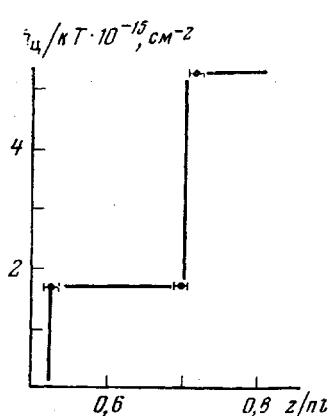


Рис. 4

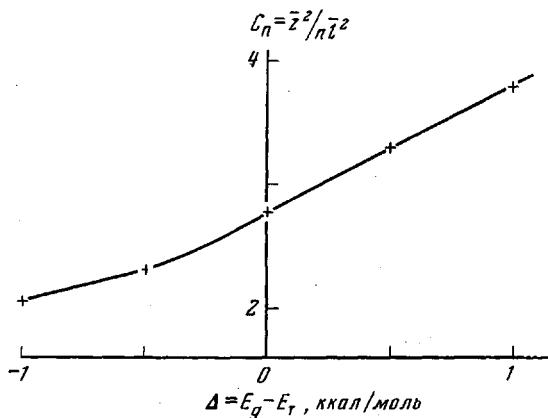


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость жесткости цепи ДГЭР от относительного удлинения

Рис. 5. Зависимость характеристического отношения для цепи ДГЭР от соотношения энергий поворотных состояний связей

линиением сохраняется, однако ее величина зависит от относительных энергий вращательных конформеров. С увеличением вероятности возникновения свернутых конформаций упругость цепи незначительно возрастает.

Аналогичные расчеты были проведены для молекул диглицидилового эфира дифенилолпропана и диглицидилового эфира пирокатехина. Геометрические параметры молекул приведены на схеме. Зависимость силы, действующей между концами цепей, от относительного удлинения имела уже знакомый ступенчатый характер (рис. 6).

Для более длинной и гибкой молекулы диглицидилового эфира дифенилолпропана характерна наименьшая упругость. Отметим, что у всех рассмотренных выше диэпоксидов значения $\sqrt{\bar{r}^2}$ приходились на область линейной зависимости силы от относительного удлинения.

Как следует из высказанного, пространственные конформации рассмотренных нами диэпоксидов наиболее подвержены влиянию геометрической структуры цепи и локальных взаимодействий между атомами или группами, являющимися близкими соседями в цепной последовательности. Эти взаимодействия ближнего порядка оказываются значительно эффективнее в жестких и коротких молекулах диэпоксида, чем взаимодействия дальнего порядка, т. е. взаимодействия единиц, удаленных друг от друга по цепи.

В таблице сведены основные параметры изученных нами молекул, полученные в результате численного расчета и приближения Ланжевена. Там же приведены средние расстояния между узлами в реальных сетках,

**Некоторые характеристики цепей диглицидилового эфира резорцина,
диглицидилового эфира пирокатехина и диглицидилового эфира
дифенилолпропана**

Диэпоксид	$V\bar{r}^2$, Å	$N^{-1/8}*$, Å	Модельный расчет $k_D/kT \cdot 10^{-15}$, см $^{-2}$	Приближение Ланжевена $k_D/kT \cdot 10^{-15}$, см $^{-2}$
ДГЭР	8,7	9,5	1,74	1,7
ДЭПК	12	9	1,85	1,85
ДЭДП	7,7	10,8	0,9	1,1

* N — плотность узлов в отверженной эпоксидной сетке.

вычисленные из плотности отверженных эпоксидных композиций. Легко видеть, что $V\bar{r}^2$ для свободной цепи примерно совпадает с расстоянием между узлами в сетчатом полимере. Этот результат подтверждает выдвиннутое в работе [5] предположение, что топологически близайшие соседи в сетчатой системе являются одновременно и пространственно близкими.

Важно отметить, что в некоторой области удлинений ($0,4 \ln r < 0,7 n l$) упругость реальной цепи может быть с хорошей точностью приближена к упругости свободносочлененной цепи, подчиняющейся распределению Ланжевена. При этом, однако, силы, действующие между концами реальной и свободносочлененной цепей, существенно отличаются (рис. 4), а характеристическое отношение $C_n = r^2 / (n l^2)$ в 2-3 раза превосходит единицу.

Отметим, что расчет величин жесткости цепей диэпоксидов (k_4 в таблице), проведенный в предположении равновероятности поворотных состояний связи ($E_g = E_T$), допускает ошибку $\pm 20\%$. Дело в том, что в литературе отсутствуют данные об энергиях вращательных конформаций связей в молекулах диэпоксидов. В то же время анализ экспериментальных результатов, полученных для систем, имеющих сходные атомные группировки [1, 6, 7], дал основания предполагать, что в рассмотренных диэпоксидах энергии гош-состояний связей лежат в пределах $E_T - 0,5 \text{ ккал/моль} \leq E_g \leq E_T + 0,5 \text{ ккал/моль}$.

Как показал расчет (рис. 4), варьирование E_g в этих пределах вызывает отклонение величины упругости цепи не более чем на 20% от значений, полученных при условии, что $E_T = E_g$.

Данные о конформационном поведении молекул диэпоксидов, приведенные в работе, будут использованы в дальнейшем при моделировании упругих и прочностных свойств густосшитых эпоксидных сеток в равовесной области.

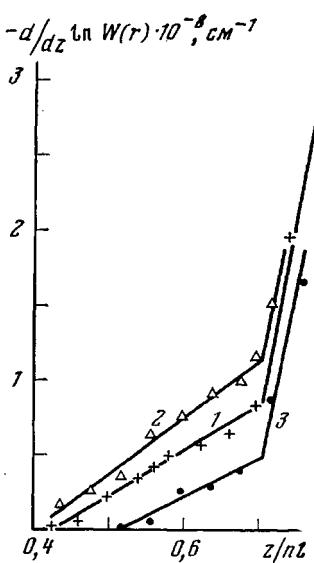


Рис. 6. Зависимость силы, действующей между концами цепи, от относительного удлинения для цепей ДГЭР (1), ДГЭП (2) и ДЭДП (3).

делировании упругих и прочностных свойств густосшитых эпоксидных сеток в равовесной области.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *П. Флори*, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
2. *Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын*, Конформация макромолекул, «Мир», 1964.
3. *В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, А. В. Добродумов, А. М. Ельяшевич, Э. В. Прут, А. Н. Зеленецкий, А.Л. Аль. Берлин, Н. С. Ениколопов*, Докл. АН СССР, 226, 4, 1976.
4. *Л. Треолар*, Физика упругости каучука, «Мир», 1953.
5. *В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, В. П. Нисиченко, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Прут, Аль. Аль. Берлин, Н. С. Ениколопян*, Высокомолек. соед., A21, 1515, 1979.
6. *N. Owen*, Spectrochim. acta, A25, 343, 1969.
7. *H. Matsuura, T. Miyazawa*, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1735, 1969.

CONFORMATIONAL ELASTICITY OF CHAINS OF DIEPOXIDES MOLECULES

*Topolkarayev V.A., Rudnev S.N., Oshmyan V.G., Berlin Al. Al.,
Oleinik E.F., Prut E.V.*

Summary

An analysis of configurational set of real diepoxides molecules has been carried on using Monte Carlo method of mathematical simulation. As a result of the calculation it was obtained that for the short chains of the diepoxides the dependence of entropy elasticity on elongation has a step-wise character and their configurational behavior essentially differs from the usually employed Langevne's and Gaussian approaches.
