

УДК 541.64 : 539.199 : 532.77

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕТИЛЕНА
В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Халатур П. Г.

С помощью моделирования на ЭВМ исследовано поведение цепей полиметиленов в разбавленном растворе. Рассмотрено влияние жесткости цепи (связанной с температурой) и термодинамического качества растворителя (которое учитывалось параметром ϵ — глубиной ямы потенциала межзвеневого взаимодействия) на характер конформационных переходов. Рассчитаны средняя потенциальная энергия цепи, локальная плотность и пространственное распределение звеньев, а также функция распределения по числу межзвеневых контактов. В переменных $\epsilon - T$ построена диаграмма состояний полимерной цепи и проанализированы особенности взаимных превращений клубкообразных, глобулярных и квазикристаллических конформаций; рассмотрены некоторые характеристики их структуры.

Свойства отдельной полимерной цепи в растворе определяются ее жесткостью, связанной с химическим строением цепи и с особенностями внутреннего вращения, а также с внутримолекулярными взаимодействиями, зависящими от температуры и характера растворителя. Изменение соотношения между этими факторами обуславливает возможность тех или иных конформационных переходов, которые сопровождаются перестройкой пространственной структуры цепи. Здесь будут рассмотрены некоторые закономерности этого процесса на примере макромолекул полиметиленов.

Методом Монте-Карло исследовали модель полиметиленовой цепи с заторможенными и попарно коррелированными вращениями вокруг связей C—C. Моделировали поведение изолированной цепи, так что результаты описывают свойства макромолекул в разбавленном растворе. Геометрические параметры цепи и энергетические характеристики поворотных изомеров принимали согласно работе [1]. Смену состояний осуществляли, разыгрывая транс- и гош-изомеры связей (с учетом их вероятностей), а также задавая малые случайные колебания валентным углам и углам внутреннего вращения (относительно равновесных значений). Методика генерирования цепей на ЭВМ изложена в работе [2]. Взаимодействия между звеньями CH₂ (и CH₃) вычисляли с помощью потенциала Леннарда — Джонса $f(r)$ с варьируемой глубиной потенциальной ямы ϵ (ккал/моль). Для $r < 3 \text{ \AA}$ вводили твердую сферу ($f(r < 3) = \infty$). Следовательно, при $\epsilon = 0$ внутримолекулярные взаимодействия сводились исключительно к силам отталкивания, что отвечало условиям термодинамически хорошего растворителя. Увеличивая ϵ , моделировали ухудшение качества растворителя*. Изменяя температуру, влияли на жесткость цепи: понижение температуры уменьшало вероятность менее выгодных свернутых гош-изомеров и увеличивало персистентную длину a (рис. 1).

* Критерием термодинамического качества растворителя служил коэффициент набухания $\alpha = (\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle)^{1/2}$, где $\langle r^2 \rangle$ и $\langle r_0^2 \rangle$ — средние квадраты расстояния между концами макромолекулы в заданных условиях и в 0-растворителе.

Рассчитывали следующие характеристики: величину $\langle U \rangle$, связанную со средней потенциальной энергией $\langle E \rangle$ дальних внутримолекулярных взаимодействий (через пять и более скелетных связей) соотношением $\langle E \rangle = -\varepsilon \langle U \rangle$; среднее число звеньев $\langle \Delta N(r) \rangle$ в шаровом слое толщиной Δr , удаленным на расстояние r от центрального звена цепи; радиальную функцию распределения и локальную плотность звеньев, а также функцию распределения по числу внутримолекулярных «контактов» (единичным контактом считали сближение пары звеньев на расстояние от 3 до 6 Å). Интересующие нас величины усредняли по ансамблю $\sim 10^5$ цепей, построенных независимым образом.

На рис. 2 показана зависимость $\langle U \rangle$ от ε при различных значениях T . Видно, что при $\varepsilon \sim 0$ величина $\langle U \rangle$ увеличивается пропорционально T . Это

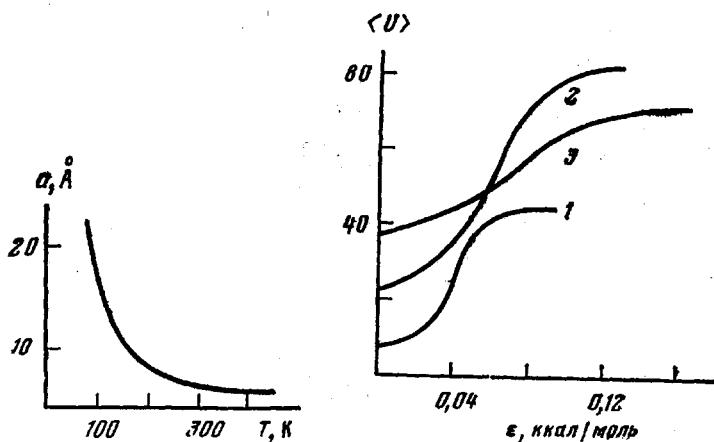


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость персистентной длины полиметиленовой цепи от температуры

Рис. 2. Зависимость величины $\langle U \rangle$ от параметра ε для 101-звенной цепи при 101 (1), 200 (2) и 413 К (3)

связано с возрастанием гибкости цепи (увеличением доли свернутых гомизомеров), что влечет за собой рост числа межзвенных контактов. При $\varepsilon \geq 0,05$ ккал/моль соотношение между $\langle U \rangle$ для различных T иное (рис. 2). При достаточно большом значении параметра ε величины $\langle U \rangle$ практически перестают меняться. Это указывает на образование устойчивых внутримолекулярных структур. Поскольку максимальные значения $\langle U \rangle$ на рис. 2 при различных T отличаются друг от друга, то различны и отличающие им конформации цепей. Наиболее энергетически выгодная структура образуется при $T \approx 200$ К, когда цепь обладает относительно высокой жесткостью (рис. 1). Уменьшение температуры (существенно ниже 100 К) значительно увеличивает жесткость цепи и делает ее малочувствительной к вариации качества растворителя: при любых ε цепь находится в сильно-вытянутой палочкообразной конформации.

На рис. 3 представлены результаты расчета $\langle \Delta N(r) \rangle$ для 101-звенной цепи при 413 и 200 К. Видно, что в случае хорошего растворителя ($\varepsilon \sim 0$) максимальное число звеньев попадает в шаровой слой, удаленный от центрального звена на $\sim 2a$. В условиях, отвечающих термодинамически плохому растворителю, пространственная структура макромолекулы в значительной степени определяется притяжением удаленных вдоль цепи звеньев. Чередование максимумов, наблюдаемое на рис. 3 при 200 К, свидетельствует

о неравномерном распределении звеньев вокруг центрального звена. Периодичность положений максимумов $\langle \Delta N(r) \rangle$ может служить указанием на определенную регулярность структуры конформации, формирующуюся при 200К. В отличие от этого более гибкие цепи (при всех рассмотренных значениях параметра ϵ) и цепи, находящиеся в хорошем растворителе (в широком интервале температур), существуют в конформациях, лишенных дальнего порядка. Такие конформации соответствуют либо глобулярным структурам (гибкая цепь в плохом растворителе), либо клубкообразным (при $\epsilon \sim 0$).

Зная среднее число звеньев $\langle \Delta N_i(r) \rangle$ в слое толщиной Δr , удаленном от i -го звена на расстояние r , после усреднения по всем N звеньям цепи

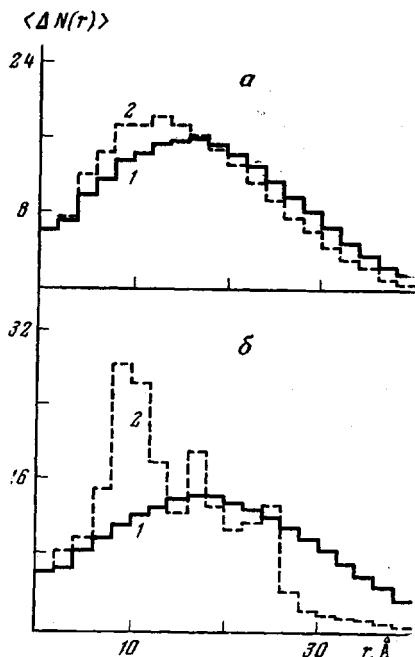


Рис. 3. Зависимость $\langle \Delta N(r) \rangle$ от r для 101-звенной цепи при 413 (а) и 200К (б); $\epsilon=0$ (1) и $0,08 \text{ ккал/моль}$ (2)

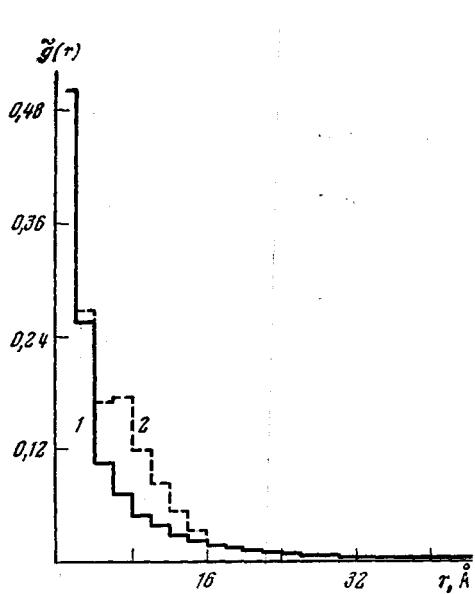


Рис. 4. Пространственное распределение звеньев в 101-звенной цепи при 200К для $\epsilon=0$ (1) и $\epsilon=0,08 \text{ ккал/моль}$ (2)

можно получить радиальную функцию распределения

$$g(r) \sim \frac{1}{r^2 N} \sum_{i=1}^N \langle \Delta N_i(r) \rangle$$

Функция $g(r)$ характеризует среднюю плотность звеньев на расстоянии r от данного звена и в случае гауссовой цепи убывает обратно пропорционально r [3]. Следует отметить, что при малых r в хорошем растворителе $g(r)$ практически не зависит от длины цепи, так как в этом случае внутримолекулярные контакты осуществляются преимущественно между минимально удаленными вдоль по цепи звеньями. Этот факт был установлен в работах Бирштейн и сотр. [4, 5]. На рис. 4 приведена функция $\tilde{g}(r) = (r^2 N)^{-1} \sum_{i=1}^N \langle \Delta N_i(r) \rangle$, рассчитанная для 101-звенной цепи при 200К для хорошего ($\epsilon=0$) и плохого ($\epsilon=0,08 \text{ ккал/моль}$) растворителей. Как

следует из рис. 4, при переходе к осадителю средняя пространственная концентрация звеньев вокруг выделенного звена резко возрастает: в области $r \sim 8 \text{ \AA}$, в которой можно выделить локальный максимум, $\tilde{g}(r)$ увеличивается в ~ 2 раза. Так же как и зависимость, представленная на рис. 3, это указывает на возможность определенной регулярности пространственной структуры достаточно жесткой цепи в плохом растворителе.

На рис. 5 и 6 показана величина $v = (1/\delta^3) \int_0^\delta r^2 \tilde{g}(r) dr$, характеризующая плотность звеньев в объеме $\sim \delta^3$ и совпадающая по смыслу с локальной концентрацией звеньев, которая была описана в работах [3, 4]. Пара-

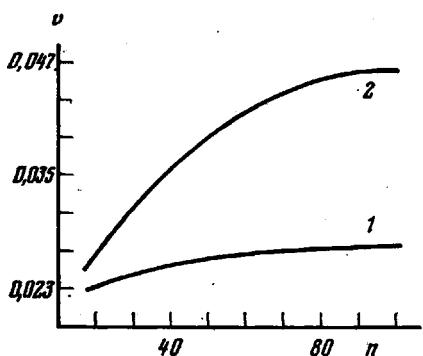


Рис. 5

Рис. 5. Величина v как функция числа скелетных связей n при 200К для $\varepsilon=0$ (1) и $0,08 \text{ ккал/моль}$ (2)

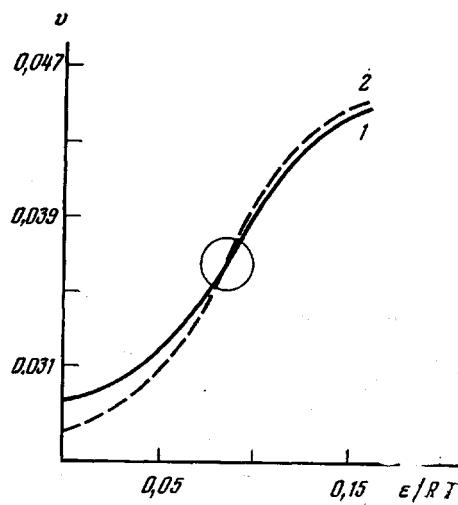


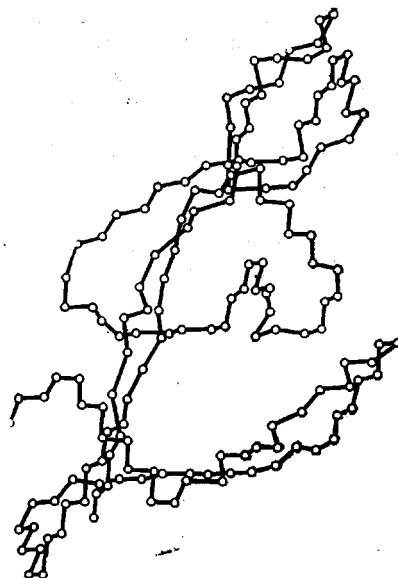
Рис. 6

Рис. 6. Зависимость v от ε/RT :
1 — $N=71$, $T=300\text{K}$; 2 — $N=101$, $T=200\text{K}$. Выделенная область соответствует θ -растворителю

метр δ принимался равным 8 \AA . Из рис. 5 можно заключить, что в хорошем растворителе величина v (и, как указывалось выше, $g(r)$) слабо зависит от длины цепи и фактически перестает меняться при числе С—С-связей $n \geq 70$. В плохом растворителе зависимость v от n выражена в гораздо большей степени. Это свидетельствует о значительной роли взаимодействия далеко расположенных вдоль цепи звеньев (см. также рис. 3). На рис. 6 представлена величина v в функции безразмерного отношения ε/RT для цепей различной жесткости, но состоящих приблизительно из одинакового числа статистических сегментов; выделенная на рисунке область соответствует значению ε/RT , при котором исчезает набухание цепей ($\alpha=1$). Ясно, что в хорошем растворителе (слева от выделенной области) более гибкая цепь характеризуется большей локальной плотностью звеньев. В θ -растворителе величины v практически совпадают. В осадителе глобулярная структура, присущая гибкой цепи, несколько уступает по плотности структуре, формируемой более жесткой цепью.

Дополнительно был проведен визуальный анализ компактных внутримолекулярных структур. Для этого на дисплей ЭВМ выводились проекции на плоскости XY , YZ , XZ координат всех звеньев цепи заданной длины. Из ансамбля $\sim 10^5$ конформаций, построенных случайным образом, отбирались наиболее энергетически выгодные конформации. В качестве примера ниже представлена одна из таких типичных конформаций 161-звен-

ной цепи при 413К.



Проведенный анализ показал, что в исследованных гибких цепях ($T \sim 300-400\text{K}$), образуются относительно короткие складки, расположенные более или менее хаотично по отношению друг к другу, что свойственно глобуле. В более жестких цепях ($T \leq 300\text{K}$) длины складок заметно возрастают, а их взаимное расположение отличается достаточно высоким порядком. Эти результаты наряду с данными, представленными на рис. 3 и 4, позволяют рассматривать подобные структуры как складчатый квазикристалл. Следует отметить, что возможность складывания отдельной макромолекулы полиметилена в растворе была экспериментально установлена в работе [6].

Таким образом, изложенные выше результаты показывают: 1) в области $T \leq 100\text{K}$, где поведение цепи слабо зависит от качества растворителя, цепь существует в сильно вытянутой конформации (обозначим ее буквой *A*); 2) при $T \geq 300\text{K}$ она имеет клубкообразную конформацию *B*, характеристики которой также слабо меняются с ϵ , но при значительных величинах ϵ возможен переход в глобулу *G*; 3) в области $T \sim 100-300\text{K}$ конформация цепи резко зависит от ϵ (в хорошем растворителе это — клубок *B*, если же параметр ϵ достаточно велик, то это — структура типа складчатого квазикристалла *B*).

Рассмотрим теперь характер взаимных превращений конформаций, в частности переходов $B \rightarrow G$ и $B \rightarrow B'$. На рис. 7 показана функция распределения $\rho(\omega)$ по числу межзвенных «контактов» ω . Видно, что в гибких цепях по мере роста ϵ происходит постепенный сдвиг максимума $\rho(\omega)$ в сторону ω_{\max} . При этом в переходной области наблюдается расширение функции распределения, однако кривая не становится двугорбой. Следовательно, переход гибкой цепи из клубка в сжатое глобулярное состояние $B \rightarrow G$ хотя и весьма резок, но протекает последовательно через все возможные состояния. В случае более жесткой цепи в области перехода функция $\rho(\omega)$ обнаруживает бимодальность, что свидетельствует о существовании двух предпочтительных типов структур с близкими весами. Положение максимумов $\rho(\omega)$ показывает, что одна из этих структур — рыхлый клубок с относительно небольшими значениями ω , для другой структуры $\omega \approx \omega_{\max}$. Последующее увеличение ϵ ведет к «перекачке» максимумов (рис. 7). В итоге клубкообразная конформация практически полностью исчезает, трансформируясь в кристаллоподобную. Такой характер перехода, продемонстрированный на примере 101-звенной жесткой цепи

(рис. 7), сохраняется и для более длинных цепей (расчеты были выполнены для $N=201$ и 601 , что при $T=100\text{K}$ соответствует цепям, содержащим до ~ 20 сегментов Куна). Таким образом, переход $B \rightarrow B$ в жестких цепях осуществляется путем скачка типа «все или ничего», что в пределе $n \rightarrow \infty$ ведет к фазовому переходу первого рода. Впервые такие же выводы были сделаны в работе [7] для решеточной модели макромолекулы.

Схематически особенности структурообразования и картину конформационных переходов можно охарактеризовать следующим образом.

Очевидно, что параллельно расположенные участки цепи притягиваются с наибольшей силой. Дополнительным условием максимального

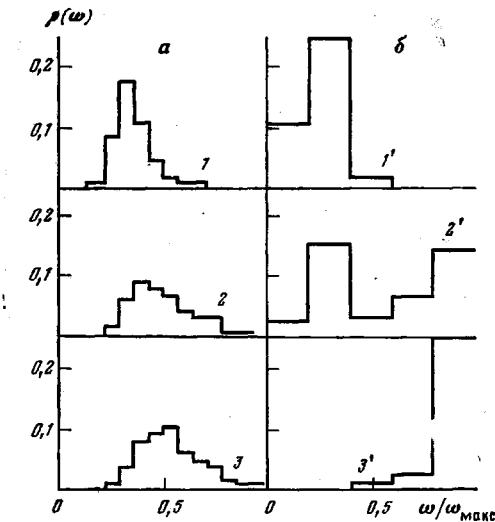


Рис. 7. Функция распределения по числу внутримолекулярных «контактов» 101-звенной цепи при 413 (а) и 100K (б) при $\epsilon=0$ (1, 1'); $0,08$ (2); $0,04$ (2'); $0,12$ (3) и $0,08$ (3')

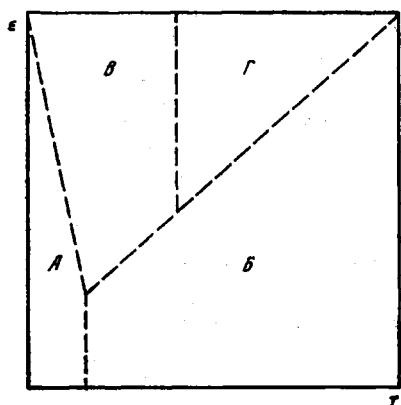


Рис. 8. Диаграмма состояний полимерной цепи:
А — вытянутая конформация, Б — узел, В — кристаллоподобная складчатая структура, Г — глобула

выигрыша энергии притяжения является расположение их на расстоянии, близком к равновесному расстоянию r_0 потенциала межзвеневого взаимодействия (в нашем случае $r_0=4\text{\AA}$). Длина контактирующего участка пропорциональна жесткости цепи. Возникновение параллельно расположенных и регулярно чередующихся прямолинейных участков (последовательностей транс-конформаций связей) в отдельной макромолекуле возможно в результате изломов и складывания последней. При очень низких значениях T излом с образованием единичной складки в цепи полиметилена возможен только на весьма протяженных участках, состоящих из нескольких связей С—С (рис. 1). Поэтому в первой из выделенных выше температурных областей ($T \leq 100\text{K}$) пары прямолинейных участков цепи разделены большим расстоянием или непараллельны и слабо взаимодействуют друг с другом. Для стабилизации подобных структур необходимо значительное притяжение между звеньями. По-видимому, в ряде случаев такое условие может выполняться для полимеров, содержащих массивные многоатомные группировки (полимеры ароматического строения и т. п.), а также для полимеров с сильными электростатическими взаимодействиями или внутримолекулярными водородными связями. Наиболее же вероятный способ контактирования звеньев в жестких цепях — образование протяженных петель.

Неблагоприятно при переходе в сжатую структуру и сильное увеличение гибкости цепи, так как это, с одной стороны, ведет к укорачиванию

единичных складок, а с другой — к их хаотичной ориентации в объеме, занимаемом макромолекулой. Следует, однако, отметить, что для коротких цепочек весьма вероятно упорядоченное взаимное расположение отдельных складок, что при высокой энергии притяжения между звеньями обеспечивает устойчивость регулярных структур и при $T \geq 400\text{K}$ [8]. Но по мере удлинения цепи возникновение кристаллоидной конформации с высоким порядком внутренней организации становится уникальным событием. Поэтому в осадителе перестройка длинной гибкой цепи ведет к образованию глобулы с беспорядочным расположением элементов ее структуры. Это служит причиной, в частности, близкой асимметрии формы глобулярных и клубообразных конформаций [9].

Иная картина конформационного перехода наблюдается для цепи полиметилена в области $\sim 100\text{--}300\text{K}$. В этом случае жесткость макромолекулы достаточна для реализации сравнительно протяженных *транс*-последовательностей скелетных связей. Вместе с тем имеется существенно отличная от нуля вероятность резких изломов цепи, что приводит к антипараллельной ориентации соседних по цепи участков. Это способствует возникновению кристаллоидных структур.

В заключение представим условную $\varepsilon - T$ -диаграмму состояний рассмотренной модели полимерной цепи. Возможный вариант такой диаграммы (полученный по аналогии с [10]) показан на рис. 8. Мы исходили из того, что непосредственный переход $A \rightarrow \Gamma$ невозможен при изменении только одного из параметров (ε или T). Поэтому конформации A и Γ отделены на диаграмме друг от друга. Переход $A \rightarrow B$ осуществляется только при повышении температуры, а для перехода $A \rightarrow B$ требуется кроме того и достаточно сильное притяжение звеньев. Переход $B \rightarrow B$ осуществляется как скачок по типу «все или ничего» в области низких T и высоких ε ; если же оба параметра ε и T достаточно велики, то клубок B может диффузно сжиматься в глобулу Γ . При повышении температуры складчатая конформация B «плавится» и в зависимости от величины ε превращается либо в клубок, либо в глобулу. Разумеется, что в конечных цепях конформационные переходы протекают не при строго определенных ε или T , а в некоторых интервалах значений этих параметров. Поэтому все состояния на $\varepsilon - T$ -диаграмме (рис. 8) должны быть разделены размытыми границами.

Автор благодарен А. Е. Степаньяну и Ю. Г. Папулову за полезное обсуждение результатов работы.

Калининский государственный университет

Поступила в редакцию
1 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *П. Флори*, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
2. *П. Г. Халатур, А. Е. Степанян, Ю. Г. Папулов*, Высокомолек. соед., A20, 832, 1978; *П. Г. Халатур*, Высокомолек. соед., A21, 2687, 1979.
3. *Ю. А. Гоглиб, А. М. Скворцов*, Высокомолек. соед., A18, 1971, 1976.
4. *Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban*, Высокомолек. соед., A18, 1978, 1976.
5. *А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban*, Высокомолек. соед., A18, 2734, 1976.
6. *Ф. А. Бови*, ЯМР высокого разрешения макромолекул, «Химия», 1977, стр. 145.
7. *А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов*, Молек. биол., 5, 204, 1971.
8. *П. Г. Халатур*, Ж. физ. химии, 53, 1293, 1979.
9. *П. Г. Халатур*, Кандидатская диссертация, Калининский гос. ун-т, 1978.
10. *T. M. Birshtein, A. M. Elyashевич, L. A. Morgenstern*, Biophys. Chem., 1, 242, 1974.

THE STUDY OF STRUCTURE OF POLYMETHYLENE CHAINS
IN SOLUTION USING MONTE CARLO METHOD

Khalatur P. G.

S u m m a r y

The behavior of polymethylene chains in dilute solution has been studied by a computer simulation method. The influence of chain rigidity (related with temperature) and of thermodynamical solvent quality (which was taken into account by the parameter ϵ — the depth of interchain interaction potential pit) on the character of conformational transitions, was considered. The average potential energy of chain, a local density and a spatial distribution of chain as well as the function of distribution with respect of number of interchain contacts, were calculated. The state diagram of the polymeric chain was plotted for $\epsilon - T$ variables and the features of mutual transformations of coil-like, globular and quasicrystalline conformations were analysed; some characteristics of their structure were considered.