

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ КЛАСТЕРОВ КОНЕЧНОГО РАЗМЕРА. ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ, ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ФОРМЫ, ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Озоль-Калнин В. Г., Кокоревич А. Г., Гравитис Я. А.

Предложена модель постепенного образования разветвленных и сетчатых статистических макромолекул и методом Монте-Карло проведено моделирование кластеров, состоящих из 50 элементарных звеньев. Получены данные о реакционной способности, форме и топологии кластеров, образованных из звеньев с различной функциональностью. Показано, что увеличение доли бифункциональных звеньев ведет к снижению реакционной способности, возрастанию асимметрии формы и рыхлости, снижению сплошности макромолекулы и увеличению неоднородности циклов.

При изучении сплошных полимеров фундаментальными вопросами являются, с одной стороны, изучение образования бесконечно больших кластеров (гелей) [1–6], а с другой — определение топологической структуры сплошных макромолекул и установление связи между топологией сетки и макропроприетариями полимера. Решение второго вопроса связано с рассмотрением топологии кластера. Топологической структурой является тот уровень организации полимеров, который характеризуется связностью элементов структуры и может быть выражен в виде математического графа [7]. Предложен ряд моделей, описывающих процессы поликонденсации [8–10] и спшивания линейных макромолекул [11, 12].

Нами предложена новая модель образования разветвленных и сплошных статистических макромолекул. В настоящей работе моделированы сетчатые полимеры в виде кластера, состоящего из 50 элементарных звеньев. Рост кластера более соответствует полимеризационному, нежели поликонденсационному механизму. Оценена реакционная способность, пространственная форма, размер и топологическая структура модельных кластеров.

Модель. Макромолекула рассматривается и как кластер, расположенный в узлах простой кубической решетки, и как орграф (рис. 1). В качестве основной исходной характеристики элементарных звеньев использовалось понятие функциональности, под которым подразумевается число максимально возможных присоединенных единиц к данному звену. Это соответствует понятию «возможная функциональность», а реализованная функциональность соответствует понятию «практическая функциональность» [13]. Реакционная способность элементарного звена в макромолекуле зависит от наличия нереализованных функциональностей. Варьируя соотношение би- (2ϕ) и трехфункциональных (3ϕ) единиц, можно переходить от линейных до полностью сплошных (разветвленных) макромолекул. Смежные узлы решетки с звеньями кластера рассматриваются как поверхность кластера. Узел поверхности способен к присоединению, если имеет реакционноспособные смежные элементарные звенья и существует возможность пространственного доступа к этому узлу.

На каждом шаге к кластеру (в начале к первому звену) присоединяется новое элементарное звено. Тип звена выбирается случайно по ранее заданному распределению, которое определяется долями 2ϕ - и 3ϕ -звеньев (c_2 и c_3). Выбор способной к присоединению точки поверхности

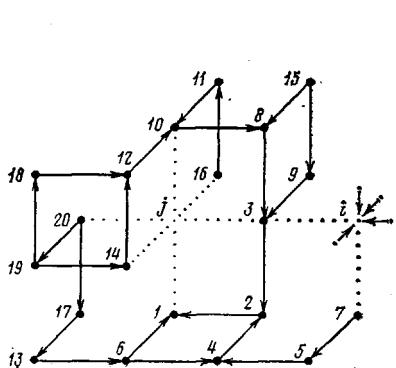


Рис. 1

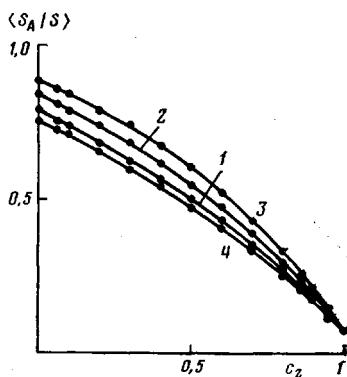


Рис. 2

Рис. 1. Иллюстрация представления макромолекулы в виде кластера – орграфа, расположенного на простой кубической решетке. Узлы решетки – элементарные звенья (нумерованы в порядке роста), их соединяющие грани – связи. «*i*» – узел, способный к присоединению, стрелки показывают возможные пути подхода. «*j*» – стерически запрещенный узел

Рис. 2. Зависимость отношения активной поверхности к общей поверхности $\langle S_A / S \rangle$ от доли бифункциональных элементарных звеньев. Здесь и на рис. 4 и 6: 1–3 – учитываются стерические затруднения, 4 – не учитываются; 2 – запрет образования четырехчленных циклов; 3 – запрет циклообразования

также случаен. Относительная вероятность выбора такой точки определяется в предположении, что в некоторую точку очередной мономер может попасть только проходя через одну из соседних незанятых точек решетки. Тогда вероятность попадания нового звена в данную точку пропорциональна разнице между координационным числом решетки и числом соседних звеньев. Точки, имеющие максимальное число соседних звеньев, являются пространственно запрещенными (рис. 1).

После присоединения нового звена на выбранной точке поверхности производится образование связей с соседними реакционноспособными звеньями. Число связей ограничивается числом таких соседей и функциональностью нового звена. Разрешено образование только однократных связей. Выбор между соседними реакционноспособными звеньями при образовании связи случаен.

При достижении заданного числа звеньев рост кластера заканчивается и производится определение его характеристик. Рост также заканчивается при образовании таких кластеров, которые не имеют ни одной способной к присоединению точки поверхности. Появление таких кластеров пересчитывается. Изучался ряд вариантов данного алгоритма. Если запретить новому звену образовать больше чем одну связь с кластером, получается разветвленные макромолекулы без циклов. Возможно также запретить образование циклов наименьшей длины – четырехчленных, которые могут не реализоваться из-за конформационных соображений. Рассмотрен также и вариант с неучетом стерического влияния звеньев кластера на присоединение нового звена. Тогда все незапрещенные, способные к присоединению точки поверхности, учитываются равновероятно, что соответствует предельно низкой вероятности образования связи. В этом случае в процессе диффузии выравнивается вероятность нахождения нового звена в разных местах поверхности. Таким образом, указанные два различных способа учета стерических эффектов являются и различными по учету кинетического контроля. Предложенная модель решается методом Монте-Карло.

Из ранее предложенных моделей кластерообразования наиболее близкой к нашей является модель Идена [14]. Однако в работах [14, 15] не учитываются функциональные и пространственные ограничения на присоединение нового звена. Целью этих исследований было определение свойств роста кластеров к бесконечности.

Для описания связности звеньев макромолекулы используется представление орграфа [16]. Элементарные звенья относятся к множеству вершин, а связи к множеству дуг. Вершины пронумерованы по порядку образования, и дуга соединяет вершину более высокого порядкового номера с вершиной более низкого порядкового номера. На орграфе выделяется некоторый подграф, несодержащий циклы — ориентированное оставное дерево. В нем учитывается только одна из связей, которые образуют новое звено с предыдущими звеньями кластера при присоединении. На основе свойств этих орграфов нами предложен весьма простой способ для машинного нахождения длины циклов. Дуга, которая входит только в орграф, замыкает цикл между двумя смежными вершинами. На ориентированном оставном дереве отыскиваются два маршрута от этих вершин до некоторой вершины, где оба маршрута пересекаются. Все вершины на этих маршрутах являются членами цикла. Выбор ориентированного оставного дерева производится случайно, что вносит некий произвол в выборе циклов.

Пространственное положение звеньев кластера аппроксимируется эквивалентным эллипсоидом вращения, радиусы которого $L_3 \geq L_2 \geq L_1$ определяются по собственным значениям тензора инерции кластера [17]. Масштабом размера является единица решетки.

По ансамблю макромолекул, достигших заданной величины (50 звеньев), находятся средние значения характеристик и их доверительные интервалы (с надежностью 0,95). Для каждого соотношения 2ф- и 3ф-звеньев проведено 1024 повторных игры. При реализации Фортрановской программы на ЭВМ ЕС-1045 требовалось 30–40 мин машинного времени и 90 кбайт оперативной памяти.

Реакционная способность макромолекулы. Реакционная способность оценивалась по наличию способных к присоединению узлов решетки. Такие узлы образуют активную поверхность кластера, на которой происходит дальнейший его рост. Эта поверхность пронизывает весь кластер в виде «ущельев». Доля активной поверхности относительно всей поверхности кластера $\langle S_A/S \rangle$ убывает с увеличением доли 2ф-звеньев (рис. 2). Макромолекулы, имеющие циклы, менее реакционноспособны, чем разветвленные, так как образование циклов связано с дополнительным расходом функциональностей по сравнению с образованием разветвленного дерева — наименее связанный структуры. При неучете стерических затруднений реакционная способность самая низкая, так как в этом случае образуется больше циклов. При разрешенном циклообразовании пространственная разделенность и отсутствие подвижности реакционноспособных звеньев препятствует образованию предельно сшитых кластеров. Образование таких структур (не достигнувших размера в 50 звеньев) появляется при высокой доли 2ф-звеньев ($c_2 \geq 0,4$), и достигает 10–20% по ансамблю при $c_2 = 1$. Эти структуры в большинстве своем представляют собой петли. Образование подобных структур рассмотрено в работах [9, 10], в которых моделировался процесс поликонденсации.

Стерически запрещенных узлов мало (0,1–0,4%), они не могут существенно влиять на реакционную способность макромолекул данной величины.

Пространственная форма и размер. Моделированием [18–20] показано, что линейные макромолекулы имеют асимметричную форму. Наличие разветвлений в звездообразных макромолекулах [19], наличие циклов в макромолекулах-петлях [19, 21] и появление циклов при сшивании линейных макромолекул [11] существенно снижают асимметрию. Нами впервые рассмотрена асимметрия формы постепенно растущих разветвленных и сетчатых макромолекул. Асимметрия характеризовалась отношением радиусов $L_3 \geq L_2 \geq L_1$ эквивалентного эллипсоида вращения по осям главных моментов инерции (рис. 3). Эллипсоид имеет вытянутосплющенную форму (так как $\langle L_2^2 \rangle^{1/2} \langle L_3^2 \rangle^{1/2} < \langle L_1^2 \rangle^{1/2} / \langle L_2^2 \rangle^{1/2}$) при всех соотношениях 2ф- и 3ф-звеньев. Уменьшение доли 2ф-звеньев уменьшает асимметрию формы. Это объясняется соответствующим увеличением числа циклов (рис. 4) и разветвлений. Дополнительно моделировались макромолекулы с 50 4ф-звеньями. Асимметрия их формы ($\langle L_1^2 \rangle^{1/2} / \langle L_2^2 \rangle^{1/2} = -0,737 + 0,007$ и $\langle L_2^2 \rangle^{1/2} / \langle L_3^2 \rangle^{1/2} = 0,704 + 0,007$) ниже, чем для макромолекул полностью 3ф-состава. При данной точности расчета не удалось найти различие между сетчатыми и разветвленными макромолекулами как при учете, так и неучете стерических затруднений. Можно предположить, что асимметрия уменьшается главным образом вследствие наличия многофункциональных (трех и более) звеньев, а не из-за того, образуется ли этими звеньями циклы или разветвления.

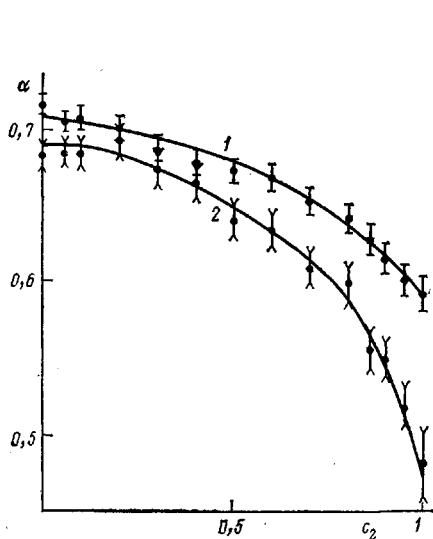


Рис. 3

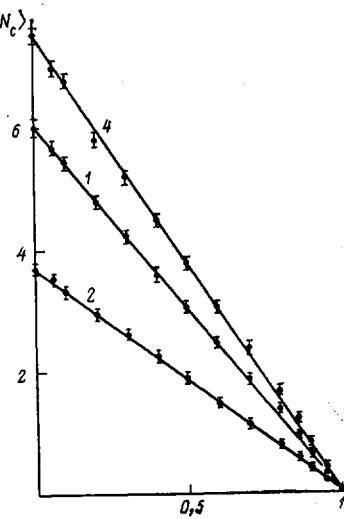


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость отношения радиусов эквивалентного эллипсоида вращения α от доли бифункциональных элементарных звеньев. Учитываются стерические затруднения. 1 – $\langle L_1^2 \rangle^{1/2} / \langle L_2^2 \rangle^{1/2}$, 2 – $\langle L_2^2 \rangle^{1/2} / \langle L_3^2 \rangle^{1/2}$

Рис. 4. Зависимость циклов $\langle N_c \rangle$ от доли бифункциональных элементарных звеньев.

Размер макромолекул определялся по квадрату радиуса инерции $\langle R^2 \rangle$ и объему эквивалентного эллипсоида вращения $\langle V \rangle$. С повышением доли ЗФ-звеньев размер макромолекулы уменьшается (при учете стерических затруднений и допущении возможности циклообразования $\langle R^2 \rangle = 15,7 + 0,4$, если $c_2 = 1$ и $\langle R^2 \rangle = 7,14 + 0,07$, если $c_3 = 1$), что связано с повышением числа разветвлений и циклов. На первый взгляд неожиданным является то, что сетчатые макромолекулы имеют больший размер, чем такого же состава разветвленные макромолекулы (при учете стерических затруднений и запрещенном циклообразовании $\langle R^2 \rangle = 6,83 + 0,07$, если $c_3 = 1$). Это объясняется механизмом образования кластера. В центре кластера находятся более ранние (по порядку образования) звенья. Во время роста кластера они подвергаются более высокому числу попыток присоединения новых звеньев, чем звенья на окраинах кластера. При циклообразовании наличие нереализованных функциональностей в центре макромолекул более низкое, чем у макромолекул без циклов. Новые звенья более вероятно присоединяются к окраинам кластера, тем самым увеличивая его размер. При неучете стерических затруднений образуются более компактные макромолекулы ($\langle R^2 \rangle = 6,74 + 0,06$, если $c_3 = 1$), так как вероятность присоединения нового звена между несколькими звеньями кластера выше. Объем эллипсоида для всех видов макромолекул (от $\langle V \rangle = -256 + 6$, если $c_2 = 1$ до $\langle V \rangle = 122 - 134$, если $c_3 = 1$) больше чем объем компактного равнозаполненного тела ($V = 50$).

Топологическая структура. Найдено, что во всех вариантах число циклов $\langle N_c \rangle$ линейно зависит от доли ЗФ-звеньев (рис. 4). Из теории графов вытекают следующие соображения. При доле ЗФ-звеньев c_3 имеются $2N + Nc_3$ функциональностей (N – число звеньев в макромолекуле). Для образования наименьшего графа – дерева необходимо $2N - 2$ функциональностей. Остаются $Nc_3 + 2$ нереализованных функциональностей, т. е. их число линейно зависит от доли ЗФ-звеньев. Для образования каждого цикла дополнительно необходимо еще две функциональности. Тогда число нереализованных функциональностей равно $Nc_3 - 2N_c + 2$. Поскольку число циклов пропорционально доле ЗФ-звеньев, линейность зависимости нереализованных функциональностей от доли ЗФ-звеньев сохраняется.

При неучете стерических затруднений увеличивается число циклов, поскольку для образования цикла необходимо расположение присоеди-

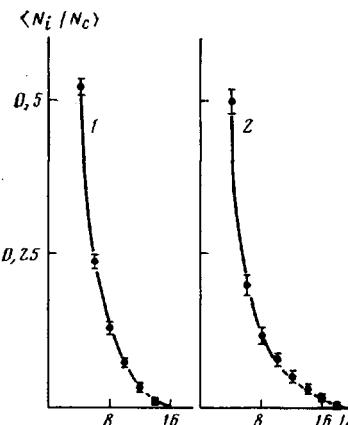


Рис. 5

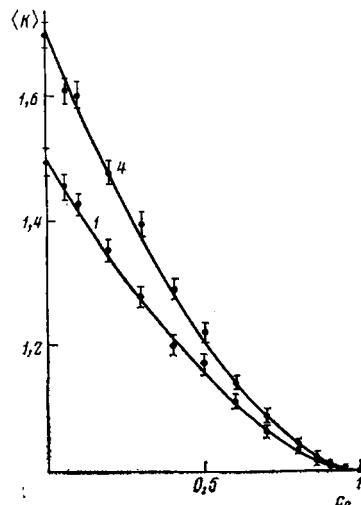


Рис. 6

Рис. 5. Распределение циклов по длине. Учитываются стерические затруднения. Доля трехфункциональных элементарных звеньев: 1 – 1,0; 2 – 0,05

Рис. 6. Зависимость степени конденсации циклов $\langle K \rangle$ от доли бифункциональных элементарных звеньев

няемого звена между двумя или более звеньями кластера, чему препятствуют стерические затруднения.

При рассмотрении распределения циклов по длине (рис. 5) видно, что преобладают циклы наименьшей длины. Это совпадает с результатами работы [8], где моделировался процесс поликонденсации. Увеличение доли 2ф-звеньев повышает долю более длинных циклов. Повышается неоднородность сшивания макромолекул.

Взаимная связь циклов между собой и сплошность макромолекул оценивалась по степени конденсации циклов $\langle K \rangle$ (рис. 6), что представляет собой соотношение между общей длиной циклов в кластере и числом звеньев, входящих в эти циклы. Отметим, что усреднение этой характеристики проводилось только по той части ансамбля, которая имеет циклы. Наименьшее значение степени конденсации циклов – единица соответствует изолированным циклам. С повышением доли 2ф-звеньев степень конденсации убывает. При неучете стерических затруднений циклы более конденсированы. При данной точности расчетов не удалось найти влияния запрета образования четырех членных циклов.

При высокой доли 3ф-звеньев ($c_3 \geq 0,6$) все генерируемые макромолекулы содержат циклы. Если доля этих звеньев более низкая, часть макромолекул в ансамбле не содержит циклов, и при $c_3 < 0,25$ доля таких кластеров резко увеличивается. Здесь уже невозможно говорить о сетчатых макромолекулах, а скорее о смеси макромолекул, имеющих отдельные разветвления и циклы. Это подтверждает и зависимость числа циклов (рис. 4) и зависимость степени конденсации циклов (рис. 6) от доли 2ф-звеньев.

Может возникнуть вопрос – является ли предложенная в настоящей статье модель отражением реальной полимерной системы? На этот вопрос можно ответить положительно. Условиям роста кластера, принятым здесь, соответствует, в частности, синтез лигнинов растений, которые в первую очередь отличаются соотношением 2ф- и 3ф-единиц. Диффундируя через плазматическую мембрану фенилпропановые мономерные единицы при взаимодействии с пероксидазой образуют долгоживущие радикалы феноксильного типа, благодаря сочетанию которых в промежутках между фибриллами целлюлозы образуется сетка лигнина [22, 23]. Области между фибриллами могут занять кластеры, состоящие из ~ 50 единиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stauffer D., Coniglio A., Adam A. // Advances Polymer Sci. 1982. V. 44. P. 103.
2. Ельяшевич А. М. Современное состояние теории протекания и перспективы ее использования в теории полимеров в твердой фазе. Черноголовка, 1985. 25 с.
3. Обухов С. П. Скейлинговые модели в задачах полимеров. Пущино, 1985. 30 с.
4. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
5. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 672 p.
6. Kinetics of Aggregation and Gelation/Ed. by Family F., Landay D. P. Amsterdam, 1984. 274 p.
7. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. 248 с.
8. Тополакарев В. А., Ошмян В. Г., Нисиченко В. П., Зеленецкий А. Н., Прут Ф. В., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1515.
9. Leung Y. K., Eichiger B. E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 8. P. 3877.
10. Leung Y. K., Eichinger B. E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 8. P. 3885.
11. Романова И. И., Ноа О. В., Таран Ю. А., Ельяшевич А. М., Готлиб Ю. Я., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2800.
12. Бонецкая Н. К., Иржак В. И., Ельяшевич А. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН ССР. 1975. Т. 222. № 1. С. 140.
13. Коршак В. В., Коршак Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 16.
14. Eden M. // Proceedings of the Fourth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, v. 6./Ed. by Neyzman J. Berkeley, 1961. P. 223.
15. Peters H. P., Stauffer D., Hölters H. P., Loewenich K. Z. // Physik. B. 1979. B. 34. № 4. S. 399.
16. Уилсон Р. Введение в теорию графов М., 1977. 208 с.
17. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Механика. 3-е изд. испр. и доп. М., 1973. С. 127.
18. Solc K., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2756.
19. Mattice W. L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 506.
20. Халагур П. Г. Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2687.
21. Edwards C. J. C., Rigby D., Stepto R. F. T., Semlyen J. A. // Polymer. 1983. V. 24. № 4. P. 395.
22. Freydenberg K., Neish A. C. Constitution and Biosynthesis of Lignin. N. Y., 1968. 120 p.
23. Gravitis J., Erins P. // J. Appl. Polymer Sci. Appl. Polymer Symp. 1983. № 37. P. 421.

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
29.X.1985

SIMULATION OF NETWORK CLUSTERS OF THE FINITE SIZE. EVALUATION OF REACTIVITY, SPACE SHAPE AND TOPOLOGICAL STRUCTURE

Ozol'-Kalinin V. G., Kokorevich A. G., Gravitis J. A.

Summary

The model of the gradual formation of branched and network random macromolecules has been proposed. The clusters containing 50 repeating units were simulated by the Monte Carlo method. The data on reactivity, shape and topology of clusters consisting of units of various functionality were obtained. An increase of the fraction of bifunctional units was shown to result in decrease of reactivity, increase of the shape asymmetry and porosity, decrease of the degree of crosslinking and increase of the heterogeneity of cycles.