

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАДИУСА КОРРЕЛЯЦИИ.
РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО¹**

Халатур П. Г., Плетнева С. Г.

Современные теоретические методы [1, 2] описания структуры «полуразбавленных» и концентрированных полимерных растворов исходят из математического изоморфизма двух систем: полимерного раствора и магнетика вблизи критической точки. Согласно этим представлениям, в качестве основной характеристики системы вводится радиус (длина) корреляции q . Этот параметр представляет собой характерное расстояние, на которое распространяется связь между отклонениями термодинамических величин от их средних значений [3]. Для полимерного раствора

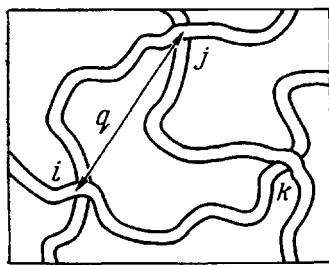


Рис. 1

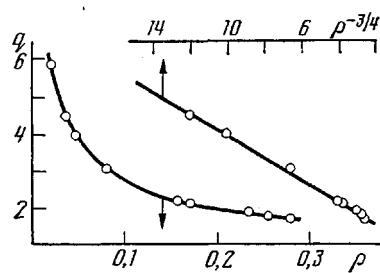


Рис. 2

Рис. 1. Выделенная область «полуразбавленного» раствора гибких полимерных цепей. Среднее расстояние между точками контактов *i* ... *j*, *i* ... *k*, ..., определяет величину *q*

Рис. 2. Зависимость радиуса корреляции от средней плотности мономерных звеньев в растворе для цепей, состоящих из $N=40$

при концентрации $\rho > \rho^* \sim N/R^3$ q может рассматриваться как средний размер участка цепи между соседними межмолекулярными контактами (рис. 1). На масштабах $r \leq q$ участки цепей ведут себя так, как если бы они были изолированными. Иными словами, статистические свойства таких участков (субцепей) определяются лишь числом входящих в них мономерных звеньев N_q и невозможностью их самопересечений ($q \sim N_q^{3/5}$). С другой стороны, на масштабах $r > q$ корреляция между частями одной и той же цепи практически исчезает, что связано с экранирующим действием других цепей среды. Поэтому при $\rho > \rho^*$ величина q не должна зависеть от общего числа мономерных звеньев в цепи N . Такие качественные соображения позволяют найти связь между q и ρ

$$q \sim \rho^{-3/4}$$

Это соотношение справедливо в области $\rho > \rho^* \sim N/R^3$ (R – характерный размер изолированной самонепересекающейся полимерной цепи).

В данной работе представлены результаты расчета q , полученные методом Монте-Карло для системы гибких безрешеточных цепей. Зависимость q от ρ рассчитана также Скворцовым [4] для цепей, размещенных на простой кубической решетке.

Использованная нами модель полимерного раствора была аналогична описанной ранее в работах одного из авторов [5, 6]. Каждая цепь пред-

¹ Работа докладывалась на совещании «Применение методов математического моделирования и ЭВМ в физико-химическом анализе» (Киев, 1980).

ставляла собой последовательность из $N=40$ мономерных звеньев — жестких сфер единичного диаметра, центры которых были соединены между собой связями сдвоичной длины под углом 90° . Азимутальный угол φ_i , определяющий взаимные положения пар связей $(i-1)$ и $(i+1)$, с равной вероятностью мог принимать четыре значения: $0, 90, 180$ и 270° . Конфигурации, в которых расстояние r_{kl} между центрами мономерных звеньев k и l одной и той же (при $|k-l|>2$) или разных цепей было меньше 1, отбрасывались. Следовательно, в рассматриваемой нами системе действовали исключительно силы отталкивания за счет взаимной непроницаемости мономерных звеньев. Такая ситуация отвечает условиям атермического раствора (теплота смешения полимера с растворителем равна нулю).

Построение цепей проводили методом Монте-Карло (по алгоритму Розенблотов [7]) внутри выделенного объема в форме куба (с ребром A), на грани которого были наложены периодические граничные условия. Если участок какой-либо из m цепей выходил из основной ячейки, то такой же участок вводился в ячейку симметричным образом через противоположную грань. Использование периодических граничных условий позволяло по сути моделировать бесконечную трансляционно-периодическую систему. Размещение в ячейке концевого мономера и ориентация в пространстве концевой связи проводились для каждой цепи в каждой конфигурации случайнным образом. Следовательно, расстояния между мономерными звеньями, принадлежащими разным цепям, могли принимать любые значения (≥ 1). Это обстоятельство отличало использованную нами модель от решеточной модели, в которой внутри- и межмолекулярные расстояния могут иметь только дискретные значения, определяемые шагом решетки.

Требуемые характеристики усреднялись по ансамблю из $\sim 10^3$ конфигураций, генерированных на ЭВМ независимо одна от другой.

Величина q может быть определена по рекомендациям работы [8], например, как расстояние r от некоторого выделенного мономерного звена, на котором локальная $\rho_0(r)$ и средняя ρ плотности мономерных звеньев становятся равными. В работе [4] при вычислении q находили распределение звеньев относительно среднего (центрального) мономерного звена цепи. Для того чтобы свести до минимума влияние граничных эффектов были рассчитаны $\rho_0(r)$ для мономерных звеньев, оказывающихся в каждой конфигурации ближе всего к центру основной ячейки. Таким образом, радиус корреляции q получали для заданного значения $\rho=mN/A^3$ после решения относительно r уравнения $\rho_0(r)=\rho$ или

$$\frac{\langle N(r) \rangle}{4/3\pi r^3} = \frac{mN}{A^3},$$

где $\langle N(r) \rangle$ — среднее число мономерных звеньев, попавших в сферу радиуса r , описанную вокруг звеньев, ближайших к центру ячейки. Отметим, что во всем рассмотренном нами интервале ρ выполнялось неравенство $A \gg 2q$.

Результаты расчета представлены на рис. 2 в координатах $q-\rho$ и $q-\rho^{-1/4}$.

Из рис. 2 видно, что в соответствии с теоретическими предсказаниями [1, 2] величина q падает с ростом плотности мономерных звеньев в системе. При $\rho \sim 0$ q имеет порядок средних размеров изолированного полимерного клубка (средний квадрат расстояния между концами цепи при $\rho=0$ равен ~ 77). При $\rho \rightarrow 1$ величина q обнаруживает тенденцию к уменьшению до размеров приблизительно одного статистического сегмента.

Эти результаты можно попытаться соотнести с экспериментальными данными из работы [8]. В этой работе при исследовании рассеяния

нейтронов на дейтерированном ПС с $M_w=5 \cdot 10^5$ в интервале концентраций полимера $\rho=0,01-0,15$ ($\rho^* \approx 0,02$) определили уменьшение q от ~ 10 нм до ~ 1 нм. Последняя величина соизмерима с длиной статистического сегмента Куна, который для ПС равен $\sim 1,7$ нм.

Из рис. 2 следует также, что при $\rho \geq 0,04$ данные «машинного эксперимента» в координатах $q \sim \rho^{-x}$ удовлетворительно описываются уравнением прямой и тем самым подтверждают характер приведенной выше теоретической оценки.

Показатель степени x в зависимости $q \sim \rho^x$, определенный методом наименьших квадратов, оказался равным $-0,64 \pm 0,10$. Проверка на наличие корреляционной связи $q \sim \rho^{-x}$ с помощью t -критерия Стьюдента дала $t=30,5$, что удовлетворяет уровню надежности 99,9%. При этом коэффициент линейной корреляции равен 0,996, а среднеквадратичное отклонение от линии регрессии равно 0,0103. Для решеточной модели в работе [4] было найдено $q \sim \rho^{-0,7}$.

Этот результат согласуется с расчетом, проведенным в настоящей работе.

Таким образом, машинное моделирование как решеточных, так и континуальных систем гибких полимерных цепей приводит к выводу о том, что концентрационная зависимость корреляционной длины качественно согласуется с предсказаниями «скейлинговой» теории [1, 2].

ЛИТЕРАТУРА

1. DeGennes P. G. Rivista del Nuovo Cimento, 1977, v. 7, № 3, p. 363.
2. DeGennes P. G. Scaling concepts in polymer physics. N Y: Cornell University Press, 1979, ch. 3, p. 69.
3. Дайсон Ф., Монтрол Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. 374 с.
4. Скворцов А. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1980. 39 с.
5. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. Б. 1980, т. 22, № 6, с. 406.
6. Халатур П. Г., Хижняк С. Д. В кн.: Физика и химия многофазных систем. Балашов: Балашовский гос. пед. ин-т, 1980, с. 50.
7. Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 2, p. 356.
8. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., DeGennes P. G. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 804.

Калининский государственный университет

Поступила в редакцию
30.II.1981

УДК 541.64 : 537.226

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ХОЛЕСТЕРИНОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИ- ω -МЕТАКРИЛОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. Н.,
Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В., Шибаев В. П.

Одним из основных факторов, определяющих внутримолекулярную организацию в полимерах, является конформационная структура их цепей. В связи с этим особый интерес представляет изучение дипольных моментов полимеров с мезогенными группами, наличие которых предопределяет возможность образования жидкокристаллического порядка в системе. В данной работе проведено исследование температурной зависимости дипольных моментов мономеров и полимеров холестериновых эфиров поли- ω -метакрилооксигексановой кислоты (ХМ-5 и ПХМ-5) и оксипентадекановой кислоты (ХМ-14 и ПХМ-14). Обобщенная структур-