

МАШИННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Плетнева С. Г., Марченко Г. Н., Халатур П. Г.

При изучении свойств полимерных растворов в последнее время широко используют методы машинного моделирования. Однако с помощью этих методов до сих пор рассматривали в основном лишь монодисперсные системы, в которых все полимерные цепи имели равную длину. Между тем реальные системы всегда обладают той или иной степенью полидисперсности, что не может не отражаться на конформационных характеристиках макромолекул. Теоретический анализ этой проблемы был проведен в рамках теории скейлинга [1–4]. В этих работах рассматривали поведение длинных гибких цепей из N_1 идентичных звеньев, находящихся в окружении таких же по химическому составу, но более коротких цепей, состоящих из N_2 ($N_2 < N_1$) звеньев. Оказалось, что при $N_2 \leq N_1^{1/2}$ в полуразбавленном растворе средние размеры длинных цепей $R_{N,N}$, в смеси с короткими должны увеличиваться по сравнению со средними размерами R_{N_1} тех же цепей, находящихся в растворе при той же самой общей плотности звеньев c , но в отсутствие коротких цепей. (Предполагается, что низкомолекулярный растворитель, в котором растворены цепи обоих сортов, является во всех случаях термодинамически хорошим.) Относительный коэффициент набухания $\beta = R_{N,N}/R_{N_1}$ зависит как от соотношения между длинами цепей, так и от их концентраций [3, 4].

В данном сообщении будут представлены некоторые результаты изучения полидисперсных полимерных растворов, полученные на основе «машинного эксперимента». Цель работы — качественный анализ зависимости величины β от общей концентрации цепей в полидисперсной системе. Последовательность вычислений была такова. Прежде всего получили концентрационную зависимость среднего квадрата расстояний между концами длинных цепей $\bar{R}_{N,N}^2$ в монодисперсном растворе (эти результаты обсуждались ранее [5]). Затем была рассмотрена система, в которой часть длинных цепей (50%) была заменена на более короткие цепочки. При этом, однако, в каждом расчете общая концентрация звеньев в растворе с была всегда одинаковой и определялась соотношением

$$c = (m_1 N_1 + m_2 N_2) / V = c_1 + c_2 \quad (1)$$

Здесь m_1 , m_2 и c_1 , c_2 — соответственно числа и концентрации цепей разного сорта в системе, объем которой равен V . Расчет величин $\bar{R}_{N,N}^2$ при различных c позволил получить концентрационную зависимость коэффициента

$$\beta^2 = \bar{R}_{N,N}^2 / \bar{R}_{N_1}^2 \quad (2)$$

Как и в предыдущих работах [5, 6], моделью отдельной макромолекулы служила цепочка из жестких сфер единичного диаметра, соединенных под прямым углом. Повороты вокруг связей считались свободными. Тем самым моделировали гибкие цепи, способные к значительному набуханию. Рассматриваемые условия отвечали термодинамически хорошему (атермическому) растворителю. Для N_1 и N_2 были приняты следующие значения: $N_1 = 61$ и $N_2 = 5$, что удовлетворяет неравенству $N_2^2 < N_1$. При всех значениях c при моделировании смешанной системы было $m_1 N_1 \simeq m_2 N_2$. Расчеты проводили методом Монте-Карло по описанной ранее методике [5]. В формуле (1) V — объем основной ячейки (для которой была принята кубическая форма, а на грани накладывались периодиче-

ские граничные условия). Выбор размеров основной ячейки и вопросы точности вычислений обсуждались в работах [5, 6].

Пусть $\alpha_2 = (R_{N_1}/(N_1-1))^{1/2}$ — коэффициент набухания цепи из N_1 мономеров в монодисперсной (двойной) системе, состоящей из N_1 -звенных цепей и растворителя (в этом случае в формуле (1) $m_2=0$), а $\alpha_3 = (R_{N_1, N_2}/(N_1-1))^{1/2}$ — коэффициент набухания той же цепи, но в полидисперсной (тройной) системе, состоящей из N_1 - и N_2 -звенных цепей и растворителя. Найденные величины α_2 и α_3 показаны в зависимости от концентрации c на рис. 1. Концентрационная зависимость относительного коэффициента набухания $\beta = \alpha_3/\alpha_2$ представлена на рис. 2.

Из рис. 1 видно, что при $c > c^*$ ($c^* \sim N/R^3$ — критическая концентрация перекрывания клубков, которая для $N=61$ оценивается как $c^* \approx 8 \cdot 10^{-3}$ [5])

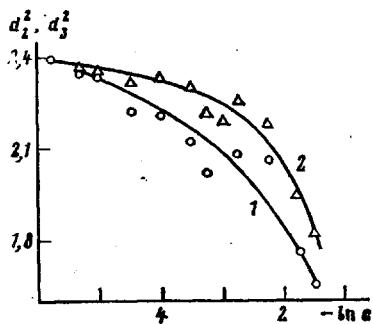


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости α_2^2 (1) и α_3^2 (2) от c для 61-звенных цепей в атермической системе

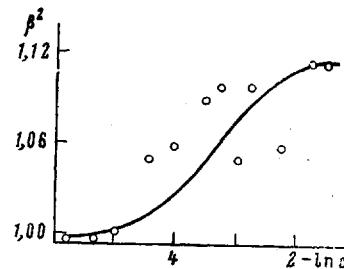


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость β^2 от c для 61-звенных цепей

с ростом c наблюдается уменьшение средних размеров цепей. Для двойной системы наблюдается обычное сжатие клубков: в полуразбавленном растворе R меняется приблизительно как $R \sim c^{-\delta}$, где $\delta \approx 1/8$, а при $c \rightarrow 1$ размеры клубка приближаются к θ -размерам R_θ (для рассмотренной модели $R_\theta = (N-1)^{1/2}$). В тройной системе, содержащей цепи двух сортов, также наблюдается постепенное сжатие длинных цепей по мере роста общей концентрации c . Однако для α_3 этот эффект начинает заметно проявляться несколько позже, чем для α_2 (приблизительно при $c/c^* \geq 2$). При фиксированном значении c в том случае, когда $c > c^*$, оказывается, что $\alpha_3 > \alpha_2$, и, следовательно, $\beta > 1$ (рис. 2). Иными словами, замена в полуразбавленном растворе части длинных цепей на короткие приводит к эффективному набуханию более длинных цепей. С ростом общей концентрации звеньев в системе этот эффект, как видно из рис. 1 и 2, усиливается для концентрационной области $c \leq 0,19$. Следует еще раз подчеркнуть, что абсолютные значения средних размеров длинной цепи падают симбатно с как в двойной, так и в тройной системах, увеличивается лишь отношение α_3/α_2 . При $c \approx 0,2$ для исследованных длин цепей величина β становится приблизительно постоянной. Для более плотных систем нам не удалось получить статистически достоверных результатов, поэтому поведение β в этой области обсуждаться не будет. Полученные результаты находятся в согласии с предсказаниями теории скейлинга [1–4]. Отметим также машинные расчеты, выполненные в работе [7] для полуразбавленной системы безрешеточных цепей. В работе [7] изучали смесь из гибких самонепересекающихся цепей при $N_1=70$ и $N_2=5$ (в ячейке при $c=0,3$ содержалось десять 5-звенных цепей и одна 70-звенная). Оказалось, что средний квадрат расстояния между концами «пробной» 70-звенной цепи, помещенной в среду коротких цепочек, увеличился в 1,1 раза по сравнению с гомоген-

ной системой. Найденная в работе [7] величина β^2 хорошо согласуется с полученными здесь результатами. Концентрационная зависимость β в работе [7] не исследовалась.

Для рассмотренных сравнительно коротких цепей относительная величина набухания β^2 не превышает 12% (рис. 2). Естественно, однако, ожидать, что с увеличением числа звеньев N_1 в длинных цепях (т. е. при расширении ММР) эффект набухания будет становиться более выраженным.

К сожалению, из-за технических трудностей, максимальная концентрация, достигнутая в данной работе, не превышала $c=0,213$. Поэтому на основе полученных результатов можно судить лишь о поведении полуразбавленной смеси двух полимеров. Свойства же системы при более высоких концентрациях $c \sim 1$ остались неисследованными. Из теоретических соображений [3, 4] можно ожидать некоторого уменьшения величины β по мере приближения c к максимальному значению.

Отметим, что факт набухания высокомолекулярной фракции цепей (по сравнению с θ -размерами) был установлен с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов для жидких полидиметилсиликсанов [8].

Другим интересным вопросом, который можно было также выяснить с помощью метода машинного моделирования, является изучение зависимости β от N_1 и N_2 при $c=\text{const}$. Действительно, если соотношение между длинами цепей не удовлетворяет неравенству $N_1 > N_2^2$, теория предсказывает [3, 4], что для плотной системы должен наблюдаться переход к зависимости $R_N \sim N^{1/2}$ (как для идеального растворителя или гомогенной блочной системы). Упоминавшиеся выше вычислительные сложности не позволили нам зафиксировать такой переход. Не были получены какие-либо однозначные результаты и в недавней работе [7] по машинному моделированию полимерных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. De Gennes P. G. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, № 61, p. 313.
2. De Gennes P. G. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 10, p. 1883.
3. Joanny J. F., Grant P., Turkevich L. A., Pincus P. J. Phys., 1981, t. 42, № 7, p. 1045.
4. Joanny J. F., Grant P., Pincus P., Turkevich L. A. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, № 10, p. 5943.
5. Халатур П. Г., Плетнева С. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 472.
6. Халатур П. Г., Плетнева С. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2502.
7. Bishop M., Caperley D., Frisch H. L., Kalos M. H. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, № 3, p. 1557.
8. Kirste R. G., Lehnen B. R. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, № 8, p. 1137.

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
18.IV.1983

УДК 541.64:543.422.27

СПИНОВАЯ ДИФФУЗИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Григорьев В. П.

В случае неодинаковых времен спин-решеточной релаксации компонентов, входящих в состав дисперсной системы, возможен обмен намагниченностью между компонентами путем механизма спиновой диффузии [1]. Подобная ситуация часто осуществляется, например, в аморфно-кристаллических полимерах. Процесс приводит, в частности, к уменьшению времени релаксации медленно релаксирующей компоненты. Можно пред-