

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕФОРМИРОВАННЫХ
НАБУХШИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Ельяшевич А. М., Ладыжинский И. Я.

Теория набухших полимерных сеток тесно связана с теорией полимерных растворов [1–3]. В выражении для свободной энергии сетчатой системы член, учитывающий межмолекулярное взаимодействие, берется из выражения для свободной энергии смешения растворов полимеров. Поэтому в классической теории высокомолекулярной деформацию при постоянном объеме, возможность изменения межмолекулярного взаимодействия при деформации не рассматривается [4].

Цель настоящей работы выяснить, к каким эффектам может привести учет межмолекулярного взаимодействия в набухшей полимерной сетке. Расчет свободной энергии системы в зависимости от качества растворителя и степени деформации мы провели на простейшей решеточной модели, в которой специфика сетчатой структуры должна проявиться в наиболее сильной степени, и сосредоточили свое внимание на исследовании вклада в свободную энергию дальнего взаимодействия, т. е. взаимодействия случайно сблизившихся звеньев одной или разных цепей.

Модель сетки. Рассматривали ячейку шестидimensionalной регулярной сетки. Длины полимерных цепей, соединяющих соседние узлы сетки, считали равными. Конформации цепей моделировали последовательностями 36

шагов на объемно-центрированной решетке (ОЦР), а узлы самой сетки в недеформированном состоянии помещали в соседние узлы кубической решетки (КР). Отношение постоянной КР к постоянной ОЦР определяло степень набухания сетки. Деформацию сетки при постоянной степени набухания моделировали путем перехода от кубической ячейки к ячейке, имеющей форму прямого параллелепипеда того же объема. Использование периодических граничных условий, при которых конформации цепей в соседних ячейках сетки повторяют конформации в рассматриваемой основной ячейке [5], позволило задавать конформации только трех из шести цепей, примыкающих к одному узлу сетки (рис. 1). Считали, что шаги на ОЦР соединяют соседние звенья полимерных цепей и что в узле сетки находится одно звено; таким образом, ячейка содержала 106 полимерных звеньев.

Исследовали три модели полимерных цепей.

I. Фантомная модель, в которой никаких ограничений на взаимное расположение звеньев в ячейке не накладывалось.

II. Модель с близкодействием, в которой запрещался шаг назад на ОЦР, но попадание не соседних по цепи звеньев в один узел ОЦР более одного раза не запрещалось.

III. Модель с учетом дальнодействия, в которой запрещалось попадание в один узел ОЦР более одного звена (т. е. запрещалось пересечение и самопересечение цепей), а пара контактирующих полимерных звеньев (пара не соседних по цепи находящихся в соседних узлах ОЦР звеньев)

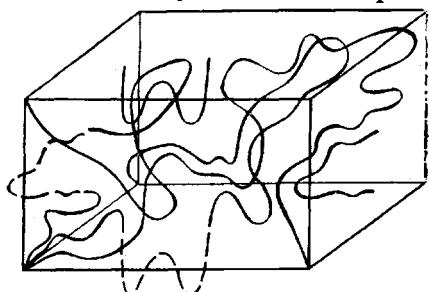


Рис. 1. Ячейка сетки. Ломаные контуры цепей, образованные последовательностями шагов, на рисунке заменены плавными контурами. Штриховые контуры не принадлежат основной ячейке

считалась взаимодействующей с энергией ε . Все не занятые звеньями цепей узлы ОЦР считались занятами молекулами растворителя, изменение ε отвечало изменению качества растворителя.

Объемная доля полимера считается равной 100 %, когда в ячейке все узлы ОЦР заняты звеньями. Длину шага на ОЦР принимали равной $\sqrt{3}$; размеры ячейки недеформированной сетки менялись от $10 \times 10 \times 10$ до $20 \times 20 \times 20$, что отвечало изменению объемной доли полимера от 42,4 до 5,3 %.

Метод расчета свободной энергии. Статистическая сумма сетки составляет

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/kT),$$

суммирование вели по множеству допустимых конформаций цепей сетки, E_i – энергия конформации. Для фантомной модели I все конформации имели нулевую энергию, соответствующая статистическая сумма Z_Φ была равна числу фантомных конформаций цепей на ОЦР, концы которых закреплены в вершинах куба или параллелепипеда (это число может быть вычислено по известной формуле (3) работы [6]). Для модели с близкодействием II (ее статистическую сумму обозначим Z_{bd}) недопустимы конформации, в которых имеется хотя бы один шаг назад, все допустимые конформации имели нулевую энергию. Для модели с дальнодействием, статистическую сумму которой обозначали $Z(\varepsilon)$ (ε – энергия пары контактирующих звеньев), недопустимы конформации, в которых в одном узле ОЦР находится больше одного звена, а энергия E_i допустимой конформации, в которой имеется n_i пар контактирующих звеньев, составляет

$$E_i = \varepsilon n_i \quad (1)$$

Метод Монте-Карло, позволяя оценить отношения $Z(\varepsilon)/Z_\Phi$ и Z_{bd}/Z_Φ , дает возможность вычислить полную свободную энергию полимерной сетки

$$F(\varepsilon) = -kT \ln Z(\varepsilon) \quad (2)$$

и выделить вклад в нее дальних взаимодействий, также зависящий от величины ε

$$F_{dl}(\varepsilon) = -kT \ln \frac{Z(\varepsilon)}{Z_{bd}} \quad (3)$$

Для расчета величины $Z(\varepsilon)/Z_\Phi$ проводили генерирование выборочного ансамбля конформаций, допустимых для модели с дальнодействием, из множества фантомных конформаций. За основу был взят алгоритм равновероятного построения случайных фантомных цепей на ОЦР, соединяющих фиксированные точки [7] (существование такого алгоритма определило выбор типа решетки). В процессе построения цепей, согласно этому алгоритму, попадание в узел ОЦР более одного звена запрещалось, в результате получаемые конформации оказывались уже не равновероятными, что учитывали присвоением каждой конформации поправочного веса W_i , по методу Розенблотов [8]. Подробная схема построения такого ансамбля приведена в работе [6]. По одному ансамблю проводили оценку для серии значений ε

$$\frac{Z(\varepsilon)}{Z_\Phi} \approx \frac{1}{N} \sum_i^{N'} W_i \exp(-\varepsilon n_i/kT), \quad (4)$$

где N – число конформаций, которые начинали строить; N' – число конформаций, построенных до конца. Для увеличения доли конформаций, которые удается построить до конца, построение каждой цепи начиналось с двух ее концов (и если конформация достраивалась до конца, завершалось построением среднего звена), причем сразу строили все три цепи ячейки. Для объемной доли полимера 10 и 40 % отношение N'/N получалось ~ 1 и $\frac{1}{5}$, соответственно и резко уменьшалось при дальнейшем увеличении объемной доли. N подбирали таким, чтобы погрешность оценки, зависящая от ε , не превышала 15 %. Характерные значения N составляли 10^3 – 10^4 , что требовало 0,5–5 ч работы ЭВМ типа БЭСМ-6.

Оценку средней энергии проводили по тому же ансамблю

$$E \approx \frac{\sum_i^{N'} \varepsilon n_i W_i \exp(-\varepsilon n_i/kT)}{\sum_i^{N'} W_i \exp(-\varepsilon n_i/kT)} \quad (5)$$

Она имела значительно меньшую погрешность.

Оценку величины $Z_{\text{бд}}/Z_{\Phi}$ проводили аналогично оценке $Z(\varepsilon)/Z_{\Phi}$ с тем отличием, что запрещали только шаг назад. Эта оценка требовала значительно меньшего машинного времени.

Изотропное набухание. На рис. 2, а представлены результаты расчета полной свободной энергии $F(\varepsilon)$ как функции объемной доли полимера ϕ . Фантомная модель и модель с близкодействием предсказывают монотонное уменьшение свободной энергии с увеличением ϕ (т. е. фантомный коллапс сетки, исследованный в работе [9]). Введение дальнего взаимо-

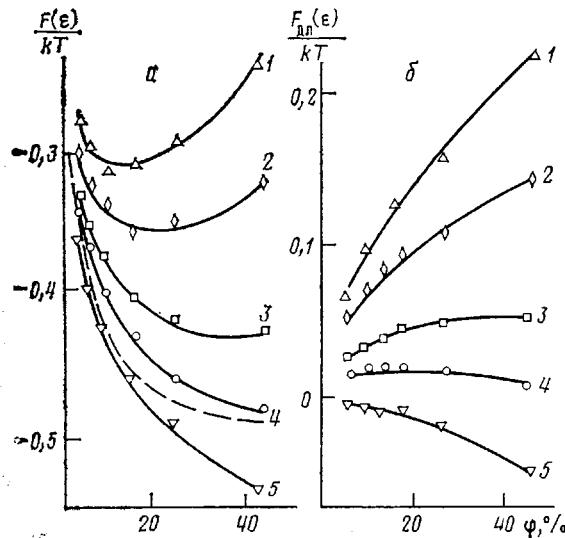


Рис. 2. Зависимости от объемной доли ϕ полимера полной свободной энергии $F(\varepsilon)$ (а) и свободной энергии дальнего взаимодействия $F_{\text{дл}}(\varepsilon)$ (б) в единицах kT в расчете на одно полимерное звено. Величина параметра $-e/kT$, определяющего качество растворителя: 0 (1); 0,03 (2); 0,16 (3); 0,20 (4); 0,24 (5). Штриховая линия — свободная энергия ближнего взаимодействия $F_{\text{бд}}$

действия приводит к появлению конечной равновесной концентрации полимера в сетке, увеличивающейся при ухудшении качества растворителя; при $\varepsilon/kT < -0,16$ эта концентрация превышает максимальную исследованную нами концентрацию.

Рис. 2, б представляет вклад дальнего взаимодействия $F_{\text{дл}}(\varepsilon)$ в значение величины $F(\varepsilon)$. Для $\varepsilon/kT = -0,2$, что соответствует θ -растворителю для модели изолированной цепи на ОЦР [10], $F_{\text{дл}}$ почти не зависит от ϕ и вносит наименьший вклад в свободную энергию. Таким образом, в θ -растворителе сетка ведет себя подобно фантомной даже при самых больших исследованных концентрациях.

Деформация при постоянном объеме. Исследовали изменение свободной энергии при деформации сетки, содержащей $\phi = 25\%$ полимера. В недеформированном состоянии ячейка представляла собой куб размером $12 \times 12 \times 12$ (что соответствует среднеквадратичному расстоянию между концами цепей без дальнего взаимодействия на ОЦР), а в деформированном — параллелепипеды с размерами $24 \times 12 \times 6$ и $36 \times 8 \times 6$, что отвечало степени λ максимального растяжения в одном из направлений соответственно 2 и 3¹.

¹ Несимметричное изменение поперечных размеров было продиктовано условием одинаковой четности длин сторон. Такое отклонение от симметрии деформации на общих выводах не должно сказаться.

Результаты расчета $\Delta F_{\text{дл}}(\varepsilon)$ (разности вклада дальнего взаимодействия в свободную энергию в деформированном и недеформированном состояниях) представлены сплошными кривыми на рис. 3. Штриховые кривые представляют энергетическую $\Delta E(\varepsilon)$ (расчитано согласно (5)) и энтропийную $-T\Delta S_{\text{дл}}(\varepsilon)$ составляющие $\Delta F_{\text{дл}}(\varepsilon)$ при изотермической деформации. Видно, что $\Delta F_{\text{дл}}(\varepsilon)$ мало вблизи θ -области за счет компенсации энергетической и энтропийной составляющих и возрастает по мере

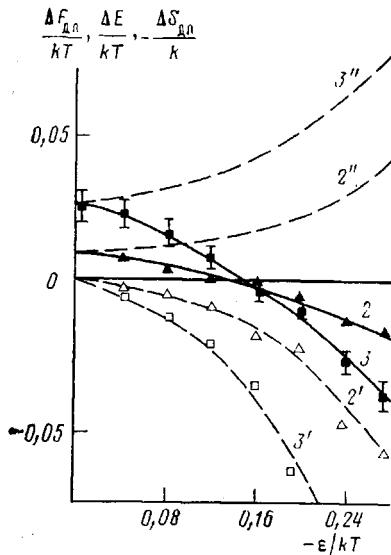


Рис. 3

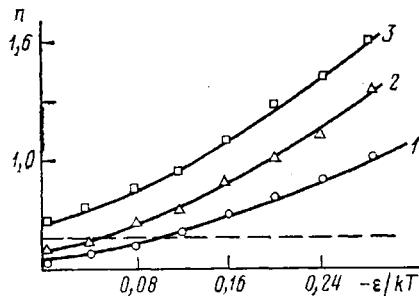


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости изменения свободной энергии $\Delta F_{\text{дл}}$ (2, 3) и ее составляющих ΔE (2' и 3') и $-T\Delta S_{\text{дл}}$ (2'' и 3'') от качества растворителя для деформаций $\lambda=2$ и 3. Приведены данные на одно полимерное звено в единицах kT

Рис. 4. Среднее число n пар контактирующих полимерных звеньев в расчете на одно полимерное звено: $\lambda=1$ (1) (недеформированная сетка), 2 (2), 3 (3). Штриховая линия – значение n для равномерного распределения звеньев (с учетом связности в цепи) по узлам ячейки

удаления от нее. $\Delta F_{\text{дл}} > 0$ в хорошем и $\Delta F_{\text{дл}} < 0$ в плохом растворителе, т. е. деформация образцов, содержащих хороший растворитель, при прочих равных условиях требует больших напряжений, чем содержащих плохой растворитель. Изменение полной свободной энергии $\Delta F(\varepsilon) = \Delta F_{\text{дл}}(\varepsilon) + \Delta F_{\text{бл}}$, для $\Delta F_{\text{бл}}$ получены значения 0,04 kT для $\lambda=2$ и 0,14 kT для $\lambda=3$ (в расчете на одно звено); таким образом, вклад дальнодействия не превышает 20–30% (рис. 3). Существенно, что вклад энергетической и энтропийной составляющих порознь может быть весьма значителен [11] и уже в θ -области доходить до 50% от изменения полной свободной энергии.

На рис. 4 приведены результаты расчета среднего числа n пар контактирующих полимерных звеньев. Обнаруживается эффект увеличения n с ростом деформации, тем более сильный, чем меньше ε , и позволяющий понять ход зависимости $\Delta F_{\text{дл}}(\varepsilon)$ от качества растворителя ε . Действительно, увеличение n при условии постоянства объема ячейки свидетельствует об увеличении статистического веса конформаций с относительно неравномерным распределением звеньев в ячейке, в результате появляется отличное от нуля отрицательное значение $\Delta S_{\text{дл}}$. Число контактов и энергия конформации связаны формулой (1), поэтому для $\varepsilon < 0$ и $\Delta E < 0$; для хороших растворителей ε мало по величине, энергетические

эффекты малы и $\Delta F_{\text{дл}}$ определяется энтропийной составляющей, в хороших растворителях преобладает энергетическая составляющая и $\Delta F_{\text{дл}} < 0$.

Величина $\Delta S_{\text{дл}}$ полностью соответствует изменению энтропии упаковки ΔS_y , вычисляемой в известной работе [12], которая в предположении равномерного распределения звеньев оказывается при деформации положительной в результате некоторого улучшения условий для упаковки цепей. Но наши расчеты показывают, что при деформации набухшей сетки эта величина отрицательна вследствие эффекта возрастания неравномерности распределения звеньев. Так, вычисления по формулам работы [12] для деформации $36 \times 8 \times 6$, $\varphi = 25\%$ дают $T\Delta S_y = 4,6 \cdot 10^{-3} kT$ на звено, прямой расчет для $\varepsilon = 0$ дает $T\Delta S_{\text{дл}} = -(26 \pm 2) \cdot 10^{-3} kT$.

Значительное увеличение n , характерное при деформации в плохих растворителях, следует скорее всего интерпретировать как возникновение областей с преобладанием полимера и областей с преобладанием растворителя — вынужденный микросинерезис.

Возможно, эффекты неравномерного распределения звеньев преувеличиваются рассмотренной простой моделью. Для окончательного выяснения вопроса необходимы расчеты с моделью, содержащей большее число более длинных цепей.

Работа была начата по инициативе [Б. Я. Ладыжинского]. Авторы благодарят И. С. Ремеева за помощь и обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1971, ch. 13.
2. Dusek K., Prins W. Advances Polymer Sci., 1969, v. 6, № 1, p. 1.
3. Khoklov A. R. Polymer, 1980, v. 21, № 4, p. 376.
4. Присс Л. С. Теория высокогомоэластичности. Состояние и тенденции дальнейшего развития. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1981. 43 с.
5. Замалин В. М., Норман Г. Э., Филинов В. С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977. 228 с.
6. Ельяшевич А. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 951.
7. Вологодский А. В., Лукашин А. В., Франк-Каменецкий М. Д., Аншелевич В. В. Журн. эксперим. и теор. физ., 1974, т. 66, № 6, с. 2153.
8. Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 2, p. 356.
9. Ronca G., Allegra G. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, № 10, p. 4104.
10. McCrackin F. L., Mazur J., Guttman C. M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 6, p. 859.
11. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
12. DiMarzio A. E. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 6, p. 1563.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22.XI.1983

Башкирский государственный университет