

9. Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 617.
10. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2637.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию  
10.VIII.1984

УДК 541.64:532.77:536.7

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

*Павлов А. С., Халатур П. Г., Эскин В. Е.*

В последнее время достигнут значительный успех в понимании равновесных и динамических свойств растворов полимеров. Это связано как с развитием экспериментальных методов исследования, так и с появлением новых теоретических подходов [1]. Заметим, что главные усилия направлены на изучение концентрированных и «полуразбавленных» растворов, в которых концентрация полимера с значительно превышает критическую концентрацию перекрывания клубков  $c^* \sim N/\bar{R}^3$  ( $N$  — число звеньев в цепи, а  $\bar{R}$  — ее средние размеры). Что касается разбавленных растворов ( $c \ll c^*$ ), то принято считать, что их термодинамические свойства хорошо описывают классические теории [2—4]. Вместе с тем имеется ряд данных, которые нельзя объяснить в рамках классических представлений [5, 6], рассматривающих полимерный клубок как облако независимо распределенных звеньев. Оказалось [7, 8], что при бесконечном разбавлении в условиях термодинамики хорошего растворителя вероятность перекрывания двух сблизившихся полимерных клубков существенно отлична от нуля, что противоречит выводам теории Флори — Кригбаума [3, 4]. Кроме того, было показано [9], что потенциал средней силы взаимодействия клубков, полученный в работе [4] (потенциал Флори — Кригбаума), не вполне правильно учитывает зависимость от расстояния между клубками и от термодинамического качества растворителя. Интересные эффекты обнаружены и при экспериментальном изучении сильно разбавленных полимерных растворов методом светорассеяния [10, 11]. Результаты работ [10, 11] указывают на существование «пороговой» концентрационной границы  $c_0$  ( $c_0 \ll c^*$ ), ниже которой экспериментальный график светорассеяния  $cH/I = f_1(c)$  (где  $I$  — избыточная интенсивность рассеяния,  $H$  — оптическая постоянная раствора) и связанный с ним график осмотического давления  $\pi/c = f_2(c)$  обнаруживают горизонтальный ход, имея при  $c = c_0$  некоторое подобие излома. Однако из термодинамических соображений следует, что  $cH/I$  и  $\pi/c$  должны быть гладкими функциями с без каких-либо изломов. Это обстоятельство совершенно однозначно вытекает из вириального расположения. Поэтому обнаруженное в работах [10, 11] «исчезновение» концентрационной зависимости при  $c < c_0$  представляет собой, по-видимому, лишь кажущийся эффект, обусловленный тем, что истинный ход кривых не удается надежно выявить в области предельно низких концентраций.

Главная задача данной работы — машинный расчет методом Монте-Карло зависимости осмотического давления  $\pi$  от  $c$  при малых  $c$ .

Рассмотрим систему из  $n$   $N$ -звенных цепей в объеме  $V$ . Если под  $c$  понимать объемную долю звеньев ( $c = v_0 n N / V$ ,  $v_0$  — объем одного звена), то для осмотического давления  $\pi$  имеем [12]

$$\pi/kTc_p = 1 - \ln G(c) + \frac{1}{c} \int_0^c \ln G(c) dc \quad (1)$$

Здесь  $c_p = n/V$  — концентрация цепей,  $G(c) = Z_N^{(n)}/Z_N^{(n-1)}$ , где  $Z_N^{(n)}$  и  $Z_N^{(n-1)}$  — статистические суммы систем, состоящих из  $n$  и  $n-1$  взаимодействующих цепей. Методом Монте-Карло корреляционная функция  $G(c)$  определяется из

$$G(c) = \frac{\sum_{i=1}^{\Omega^*} \exp \{-\beta [E_i^{(n-1)} + E_i^{(1)} + E_i^{(n-1,1)}]\}}{\sum_{i=1}^{\Omega} \exp \{-\beta [E_i^{(n-1)} + E_i^{(1)}]\}}, \quad (2)$$

где  $\beta = 1/kT$ ;  $E_i^{(1)}$  — потенциальная энергия внутрицепных взаимодействий в  $i$ -й конфигурации;  $E_i^{(n-1)}$  — потенциальная энергия внутри- и межмолекулярных взаимодействий в системе из  $n-1$  цепей;  $E_i^{(n-1,1)}$  — энергия, которая получается при добавлении в систему из  $n-1$  цепей еще одной дополнительной цепи. Все расчеты проводили при 300 К для цепей полиэтилена с использованием модели, подробно описанной в работе [13]. Величины  $E$  в уравнении (2) вычисляли с помощью потенциала  $f(r)$  типа 6–12 с параметрами  $\epsilon$  (глубина ямы в единицах  $kT$ ) и  $\sigma = 0,4$  нм (равновесное расстояние). При  $r < d$ , где  $d = 0,3$  нм — жесткий диаметр звена, полагали  $f(r) = \infty$ , и такую конфигурацию отбрасывали. При  $\epsilon = 0$  моделировались условия хорошего (атермического) растворителя. Рост  $\epsilon$  усиливал притяжение звеньев и отвечал ухудшению качества растворителя. Цепи генерировали методом Монте-Карло [9, 13] внутри кубической ячейки с периодическими условиями и длиной ребра от 12 до 3333  $d$ . Строили  $\Omega$  независимых конфигураций системы из одной изолированной цепи и  $n-1$  взаимодействующих цепей, помещенных в ячейку объема  $V$ . Это давало  $\Omega$  членов суммы в знаменателе уравнения (2). Затем для каждой из  $\Omega$  конфигураций делали попытку случайно расположить отдельную цепь в ячейке с  $n-1$  цепями. Если при этом не возникало перекрываний звеньев, добавляли очередной член в сумму, стоящую в числителе уравнения (2). В итоге получали  $\Omega^*$  ( $\Omega^* \leq \Omega$ ) конфигураций системы из  $n$  цепей при заданной концентрации. Во всех расчетах было  $\Omega^* > 2000$ , что обеспечивало точность определения  $G(c)$  в пределах 8%. Число цепей в ячейке меняли от 2 до 6. Число звеньев в цепи  $N$  обычно принимали  $N = 100$ . Расчеты вели на ЭВМ БЭСМ-6/7.

Расчет показал, что при  $c \rightarrow 0$   $G(c) \rightarrow 1$ , т. е. при бесконечном разбавлении клубки не оказывают взаимного влияния, как это и должно быть. При  $c > 0$  в хорошем растворителе (при малых  $\epsilon$ )  $G(c) \leq 1$ . Если притяжение звеньев достаточно сильное ( $\epsilon \geq 0,06$ ), то появляются значения  $G(c) \geq 1$ . Заметим, что неравенство  $G(c) < 1$  означает, что добавление дополнительной цепи в систему (т. е. ее концентрирование) термодинамически невыгодно. Напротив, случай  $G(c) > 1$  отвечает предпочтительности такого смешения; при этом свободная энергия системы понижается. Однако выигрыш свободной энергии наблюдается для исследованных значений  $\epsilon$  лишь в области сильно разбавленных растворов при  $c \leq 0,03$ , что меньше  $c^*$  (для рассмотренной 100-звенной цепи  $c^* \approx 0,037$  [9]). С ростом  $c$  при  $c > c^*$  функция  $G(c)$  принимает значения многое меньше единицы.

При определении  $\pi$  из уравнения (1) оказалось необходимым предварительно выполнить аппроксимацию расчетных значений  $G(c)$  гладкой функцией. Для этого на основании теоретических соображений [14] была принята зависимость  $G(c) = a_1 \exp(a_2 c) + a_3 \exp(a_4 c^2)$ , в которой параметры  $a_1 - a_4$  определяли методами многомерной оптимизации [15]. Затем проводили интегрирование, необходимое в уравнении (1), а результаты аппроксимировали полиномами второй степени

$$\pi/c_p kT = 1 + A_2 * c + A_3 * c^2 \quad (3)$$

$$c_p M^2 H / I v_0 = 1 + 2A_2 c + 3A_3 c^2 \quad (4)$$

Эти соотношения вытекают из вириального разложения (здесь  $A_k = A_h M^k (c_p/v_0)^{k-1}$ ,  $A_h$  – вириальные коэффициенты,  $M$  – молекулярная масса цепи). На рис. 1 показана величина  $\pi^*(c) = \pi/c_p kT - 1$  в зависимости от  $c$  для различных  $\varepsilon$ . Аналогичный ход имеет кривая  $I^*(c) = c_p M^2 H / I v_0 - 1$ . Двухпараметрические уравнения (3) и (4) хорошо аппроксимируют результаты расчета при  $c < c^*$ . Этот факт подтверждает возможность использования для описания зависимостей  $\pi^*$  и  $I^*$  уравнения Ван-дер-Ваальса, которое также является двухпараметрическим. Отметим, что модель разбавленного полимерного раствора, основанная на применении уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, была предложена в работах [11, 16]. Прежде чем перейти к обсуждению функций  $\pi^*$  и  $I^*$ , введем

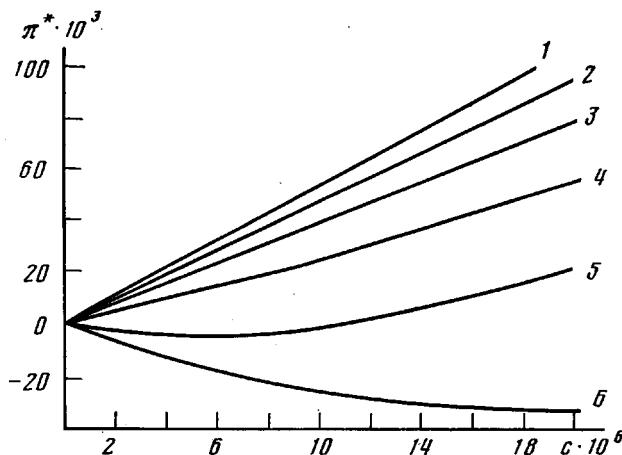


Рис. 1. Зависимость  $\pi^*$  от  $c$  при  $\varepsilon=0$  (1); 0,02 (2); 0,04 (3); 0,06 (4); 0,08 (5) и 0,10 (6). Здесь и на рис. 4 число звеньев в цепи  $N=100$

для характеристики качества растворителя величину, более наглядную, чем  $\varepsilon$ . Качество растворителя естественно выразить в терминах коэффициента набухания  $\alpha = (\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$ , вычисляемого для изолированного клубка. При этом средние размеры цепи с объемными взаимодействиями получаются методом Монте-Карло для заданного  $\varepsilon$ , а величины  $\bar{R}_0^2$ , представляющие собой средние размеры идеальной (невозмущенной) цепи, могут быть найдены точным аналитическим методом [17]. На рис. 2 показана зависимость  $\alpha^2 - 1$  от  $\varepsilon$  для цепей разной длины. Из условия  $\alpha^2 = 1$  определяются значения  $\varepsilon_0$ , при которых набухание клубков исчезает, и моделируются условия  $\theta$ -растворителя. Оказывается, что для рассмотренных значений  $N$  имеется явная зависимость  $\varepsilon_0$  от  $N$ . Величины  $\varepsilon_0(N)$  представлены как функция аргумента  $1/N$  на рис. 3. Обработка результатов методом наименьших квадратов в области  $N=40-400$  дала  $\varepsilon_0(N) = -0,114 - 2,82/N$ . Следовательно, при  $N \rightarrow \infty$  для исследуемой модели  $\varepsilon_0 = -0,114$ . Конечные цепи при  $\varepsilon = \varepsilon_0$  сжаты относительно своих  $\theta$ -размеров. С другой стороны, можно сказать, что при  $\varepsilon \leq 0,1$  для изолированных клубков по существу моделируются условия хорошего растворителя, если качество последнего оценивать по положению «истинной»  $\theta$ -точки, отвечающей  $\varepsilon_0 = 0,114$ .

Перейдем к рассмотрению межмолекулярных эффектов. Из рис. 1 видно, что в случае преобладания сил отталкивания между звеньями ( $\varepsilon \leq 0,06$ ) величина  $\pi^*$  монотонно возрастает при увеличении  $c$ . Для области  $c \leq 1,5 \cdot 10^{-2}$  функция  $\pi^*$  близка к линейной, что говорит о домини-

рющей роли бинарных взаимодействий полимерных клубков в разбавленном растворе. При больших  $c$  начинают сказываться многочастичные взаимодействия полимерных клубков (тройные, четверные и т. д.). Это ведет к отклонению зависимости  $\pi^*$  от линейной. Характерно, что, несмотря на сжатие клубков, вклад многочастичных взаимодействий растет по мере ухудшения качества растворителя. Так, при  $c=1,5 \cdot 10^{-2}$  и  $\epsilon=0$  вклад члена  $A_3 \cdot c^2$  в общую величину  $\pi^*$  составляет  $\approx 1\%$ , тогда как при  $\epsilon=0,06$  и той же концентрации этот вклад повышается до 20%. Подобное обстоятельство связано с тем, что рост  $\epsilon$  вызывает как сжатие клубков (рис. 2),

Рис. 2. Зависимость величины  $\alpha^2-1$  от  $\epsilon$  для  $N=50$  (1), 100 (2) и 200 (3)

Рис. 3. Зависимость величины  $\epsilon_b(N)$  от обратного числа звеньев в полимерной цепи

Рис. 4. Зависимость  $A_2^*$  (1) и  $A_3^*$  (2) от параметра  $\epsilon$

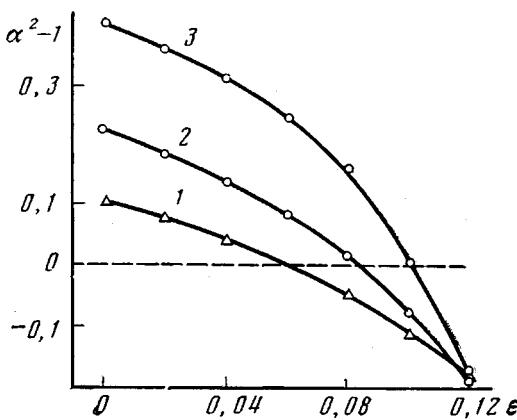


Рис. 2

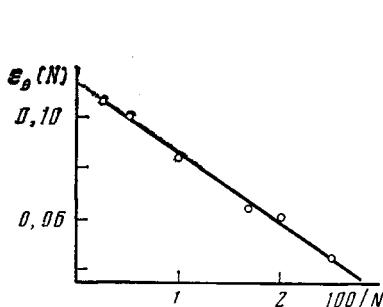


Рис. 3

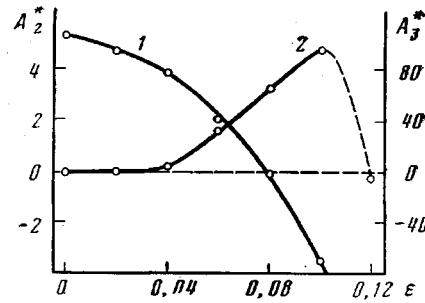


Рис. 4

так и увеличение расстояния, на котором начинает проявляться их взаимодействие. Кроме того, из-за пологости отталкивателей части потенциала средней силы взаимодействия клубков [7–9] последние при наличии достаточно сильного притяжения должны обладать гораздо более выраженной тенденцией к образованию кластеров (межмолекулярных агрегатов), чем малые молекулы. Мы предполагаем вернуться к этому вопросу в отдельной статье.

Рис. 4 демонстрирует зависимость  $A_2^*$  и  $A_3^*$  от  $\epsilon$ . Учитывая значительное возрастание ошибок расчета при  $\epsilon \geq 0,12$ , соответствующие результаты в области  $\epsilon > 0,1$  следует рассматривать лишь как оценочные. Отметим, что общий ход кривых  $A_2^*(\epsilon)$  и  $A_3^*(\epsilon)$ , полученный для полимерных клубков, совпадает с характерным для газа леннард-ジョンсовских частиц. Из рис. 4 видно, что инверсия знака  $A_2^*(\epsilon)$  происходит при значении  $\epsilon$ , несколько меньшем, чем  $\epsilon_b$ . Иными словами, при  $A_2^* \leq 0$  клубки остаются слегка набухшими. Следовательно, используя для конечных  $N$

различные способы определения  $\theta$ -точки ( $\alpha=1$ ,  $A_2=0$  и т. д.), мы получаем различные величины  $\theta$ -температуры (или параметра  $\epsilon_0$ ). Таким образом, при  $1/N > 0$  не существует единой  $\theta$ -точки, в которой все свойства реальной системы совпадают со свойствами идеальной системы, а имеется некоторый конечный  $\theta$ -интервал. Заметим, что понятие о  $\theta$ -области впервые было введено в работе [18] (см. также работу [19]). При  $N \rightarrow \infty$   $\theta$ -интервал стягивается в  $\theta$ -точку [18].

Кривые 5 и 6 (при  $\epsilon \geq 0,08$ ) на рис. 1 обнаруживают поведение, сходное с опытными зависимостями, полученными для бензольных растворов образцов полистирола с числом повторяющихся звеньев  $N \sim 100$  [10, 11]. При  $c < c_0$ , где  $c_0 = -A_2^*/A_3^*$ , величина  $\pi^*$  отрицательна (рис. 1). Максимальный прогиб кривой, равный  $\pi_{\min}^* = -(A_2^*)^2/4A_3^*$  при  $c = c_0/2$ , очень мал, что делает его экспериментальное обнаружение весьма проблематичным. По-видимому, именно с этим связано кажущееся «исчезновение» зависимости  $\pi^*$  и  $I^*$  от  $c$ , обнаруженное в работах [10, 11].

К сожалению, из-за трудоемкости машинного расчета не удалось исследовать молекулярно-массовые зависимости. Однако некоторые грубые оценки можно получить с использованием представлений теории скейлинга. Согласно работе [1], зависимость от  $N$   $k$ -го вириального коэффициента записывается как  $A_k \sim N^{2k(1-v)+2v-3}$ , где  $v$  — критический индекс, близкий к  $3/5$ . Следовательно, при  $N \gg 1$  в третьем вириальном приближении имеем  $c_0 \sim N^{2(v-1)}$  и  $\pi_{\min}^* \sim \text{const}$ , т. е. максимальный прогиб кривой осмотического давления не должен зависеть от молекулярной массы цепи. Подчеркнем, что такие оценки предполагают прежде всего одинаковую связь между  $A_k$  и  $N$  как при  $T > \theta$ , так и вблизи  $\theta$ -точки при инверсии знака  $A_2$ . Зависимость  $c_0 \sim N^{2(v-1)} \sim N^{-4/5}$  совпадает с зависимостью  $c^*$  от  $N$ , однако из машинного расчета вытекает, что  $c_0 \ll c^*$ . Этот результат согласуется с опытом [10, 11].

Сформулируем некоторые выводы. Поведение осмотического давления (а значит, и функции светорассеяния  $I^*$ ) в области предельно малых концентраций при  $c \rightarrow 0$  определяется, естественно, только величиной и знаком второго вириального коэффициента. Осложняющим обстоятельством является наличие для растворов цепей конечной длины весьма широкого  $\theta$ -интервала, где различные характеристики ( $\alpha$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ , ...) принимают «идеальные» значения при разных  $T$  (или  $\epsilon$ ). Для коротких цепей  $\theta$ -интервал может охватывать и такие условия, где длинные цепи обнаруживают значительное набухание и которые с этой точки зрения можно рассматривать как условия, отвечающие термодинамически хорошему растворителю. Кроме того, как было показано выше, вблизи  $\theta$ -точки даже при очень низких концентрациях начинают заметно проявляться многочастичные взаимодействия клубков, «подмешивание» которых как раз и приводит к тому, что зависимости  $\pi^*(c)$  и  $I^*(c)$  становятся немонотонными (рис. 1). Однако в количественном плане такой эффект может быть выражен чрезвычайно слабо, что затрудняет его обнаружение на практике. Это может служить причиной целого ряда артефактов. Так, если при экспериментальном исследовании растворов коротких цепей (с числом звеньев  $N \sim 100$ ) ограничиться наблюдениями в области  $c \geq c_0$ , то экстраполяция кривых  $\pi(c)$  или  $cH/I$  к  $c=0$  способна дать как завышенное значение молекулярной массы цепи, так и завышенное значение (и даже неверный знак!) второго вириального коэффициента. Последний факт, очевидно, приведет к ошибочной оценке термодинамического качества растворителя. С другой стороны, работа в области  $c \leq c_0$  для растворов цепей с низкой молекулярной массой сталкивается со значительными техническими проблемами, и при  $c \sim 0$  не позволяет выявить истинный ход кривых (подобных кривой 5 на рис. 1). При этом из-за рассеяния экспериментальных точек наблюдается упоминавшееся «исчезновение» концентрационной зависимости [10, 11, 16].

В заключение авторы выражают благодарность А. М. Ельяшевичу и А. Р. Хохлову за обсуждение ряда вопросов, затронутых в статье.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
2. Zimm B. H. J. Chem. Phys., 1946, v. 14, № 3, p. 146.
3. Flory P. J. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 10, p. 1347.
4. Flory P. J., Kirgbaum W. R. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 8, p. 1086.
5. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 672 p.
6. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harper Row, 1971. 419 p.
7. Халатур П. Г., Хохлов А. Р. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 6, с. 1357.
8. Grosberg A. Yu., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. Macromolec. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, № 10, p. 709.
9. Халатур П. Г., Папулов Ю. Г. «Машинный эксперимент» в конформационном анализе полимеров. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1982. 88 с.
10. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 533.
11. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2549.
12. Okamoto H., Beileman A. J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 47, № 3, p. 955.
13. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2687.
14. Koayata R. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 1, p. 247.
15. Химмельбау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
16. Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 725.
17. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
18. Khokhlov A. R. J. physique, 1977, v. 38, № 7, p. 845.
19. Chermin H. A. C., Kennedy J. W. Macromolecules, 1972, v. 5, № 5, p. 655.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VIII.1984

УДК 541.64:536.7

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТАРЕНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — ВОДА — ХЛОРИСТЫЙ НАТРИЙ В РАЗНЫХ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ

Киреева Н. К., Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н.,  
Камский Р. А.

Старение растворов ПВС существенно затрудняет использование композиций, полученных на их основе. Поэтому одно из основных, предъявляемых к водным растворам ПВС требований — устойчивость в течение длительного времени [1]. Ранее [2, 3] показана возможность получения стабильных электропроводящих композиций, представляющих собой структурированные водно-солевые растворы ПВС. Ниже приводятся данные о фазовом равновесии в системе ПВС —  $H_2O$  — NaCl и основных закономерностях реологического поведения этих систем в процессе хранения в широком интервале температур и концентраций полимера.

Исследовали водно-солевые растворы ПВС марки 7/2 (ГОСТ 10779-69) с содержанием ацетатных групп 1,6% и  $M=6.0 \cdot 10^4$ . Приготовление растворов и измерение их вязкостно-эластических характеристик на приборах Шведова и реовискометре Гешлера осуществляли, как это описано в работе [3]. Кривую фазового равновесия растворов ПВС получали путем фотоколориметрического контроля с автоматической регистрацией изменения мутности в режиме постоянного нагревания. Скорость повышения температуры 0,3 град/мин выбирали меньшей, чем скорость изменения фазового состояния, что обеспечивало равновесие системы.

На рис. 1, а приведена концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$  растворов ПВС, содержащих 15% NaCl от веса полимера. В диапазоне концентраций ПВС < 20% зависимость  $lg \eta_0(lg c)$  криволинейна. При этом отдельные участки кривой можно аппроксимировать прямыми линиями. Середины участков, соединяющие прямолинейные области, приняты нами за критические концентрации  $c_{kp}$ , и