

УДК 541.64:539.2:532.77

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Романцова И. И.

Изучены особенности внутримолекулярной организации звездообразных полимеров в разбавленном растворе методом машинного эксперимента. Рассчитаны средняя и локальная плотность цепей, показано увеличение $\langle n_{лок} \rangle$ с ростом функциональности. Установлены корреляция локальной плотности и внутрицепной подвижности звеньев макромолекул и зависимость их от положения звена в цепи. Проанализирован способ реализации внутримолекулярных контактов, обнаружена значительная роль взаимодействий третьего и высших порядков. Установленные особенности микроструктуры звездообразных полимеров являются причиной их аномального поведения в θ - и хорошем растворителе. С увеличением функциональности указанные аномалии должны возрастать, что качественно согласуется с экспериментальными данными и результатами аналитических расчетов.

В последние годы внимание широкого круга исследователей привлекают свойства разбавленных растворов звездообразных полимеров. Экспериментально установлен ряд аномалий в поведении таких систем [1, 2]. Оказалось, что θ -температура звездообразных макромолекул, определенная по второму вирциальному коэффициенту, ниже, чем для линейных аналогов, причем степень расхождения зависит от функциональности. Размеры звезд в θ -точке, определенной для линейных полимеров, отличаются от невозмущенных, т. е. набухание наблюдается даже в θ -условиях. Экспериментальные результаты вызвали серию теоретических работ [3–7], подтвердивших аномальный характер набухания таких цепей. Качественно наблюдаемые эффекты объясняют повышенной плотностью макромолекулярного клубка и увеличением роли внутрицепных взаимодействий высших порядков [3, 5]. Однако количественно эти характеристики не исследованы. Установлению особенностей внутримолекулярной организации звездообразных полимеров в растворе и посвящена настоящая работа.

Модель. В качестве модели рассматривали симметричные *f*-лучевые звездообразные макромолекулы, построенные на кубической объемно-центрированной решетке (ОР) [8] с запретом самопересечений и равной вероятностью *транс*- (шаг вперед) и *гош*- (шаг в сторону) изомеров. Длина постоянной решетки равна $\sqrt{3}$. Вероятность излома линейного участка цепи равна $6/7$, персистентная длина (в единицах длины сегмента) $a=0,67$. Все лучи звезды строили из одного узла решетки; они содержали одинаковое число звеньев.

Для построения непересекающейся конформации цепи использовали метод Розенблотов [9]. Для учета взаимодействия с растворителем паре узлов цепи, расположенных в соседних узлах решетки (в соответствии с общепринятой терминологией [10] такую пару называли контактом), приписывали энергетический множитель ε , равный разности свободных энергий контактов полимер – полимер и полимер – растворитель. Значения ε измеряли в единицах kT и варьировали в интервале $-0,5$ – $0,5$. Расчеты проводили на ЭВМ БЭСМ-6 для цепей, содержащих от трех до восьми лучей, с полным числом звеньев $N=80, 120, 160$. Результаты усредняли по набору, содержащему $(6\text{--}8)\cdot10^3$ независимых конформаций.

В качестве характеристик микроструктуры полимера ниже будут рассмотрены локальная плотность [10] $\langle n_{лок} \rangle$ и кратность внутримолекулярных взаимодействий. Для сравнения с результатами по $\langle n_{лок} \rangle$ рассмотрена также средняя плотность звездообразных полимеров $\langle n \rangle$. Поскольку влияние степени полимеризации на микроструктуру полимера (на примере линейных цепей) подробно изучалось ранее [10], в данной работе будет проведен только анализ зависимости от функциональности цепей.

Определение θ -условий. Для анализа конформаций звездообразных цепей в растворителях разного качества необходимо установить значения параметра ε , соответствующие θ -условиям на выбранной решетке. Согласно классическим представлениям [11], в этих условиях реальная полимерная цепь с учетом собственного объема и внутримолекулярных взаимодействий звеньев за счет компенсации этих эффектов ведет себя как невзаимодействующая. В более поздних работах [12–14] установлено, что даже для линейной цепи не существует однозначного определения θ -точки, различные характеристики цепи совпадают с невозмущенными при разных значениях параметра взаимодействия с растворителем. Поэтому необходимо рассматривать θ -условия как некоторый интервал изменения ε . Причина этого явления состоит в том, что не удается реализовать идеальное состояние реальной полимерной цепи, в котором полностью компенсированы внутрицепные взаимодействия [13, 15].

В θ -точке, определяемой из условия равенства нулю второго вирительного коэффициента, компенсированы только парные взаимодействия, но тройные взаимодействия могут быть отличны от нуля [13], что должно приводить к набуханию цепей по сравнению с невозмущенными размерами [13, 15]. Такое явление действительно наблюдали в машинном эксперименте как для решеточных [12], так и для безрешеточных [14] цепей. Неэквивалентность цепи в θ -условиях и невозмущенной цепи продемонстрирована также в работе [16]. Если для невозмущенных цепей показатель степени зависимости $R \sim N^{\nu}$ (R – радиус инерции) равен $1/2$ при всех размерностях пространства, то для реальных цепей в θ -точке $\nu=1, 2/3, 1/2$ при $d=1, 2, 3$ соответственно. Как следует из работ [13, 15], для реальных цепей в трехмерном пространстве даже при наличии тройных взаимодействий в θ -точке величина $\nu=1/2$. Значение ε , при котором выполняется это условие, рассматривается в качестве критерия θ -точки на ОР.

Для определения θ -точки использовали геометрический критерий [17]. На рис. 1 приведены зависимости относительных размеров линейных цепей от обратной степени полимеризации, полученные в машинном эксперименте (h – расстояние между концами цепи). Видно, что при $\varepsilon=-0,23$ отношение h^2/N не зависит от N и составляет $4,10-4,15$. Численное значение отношения несколько больше, чем для невозмущенной цепи (4,0) [8], что согласуется с результатами машинного эксперимента на других трехмерных решетках [12]. Количественные данные по соотношению внутрицепных взаимодействий разной кратности для линейных и звездообразных цепей будут приведены ниже.

Известно [18], что значения ν для решеточных цепей зависят не только от параметра взаимодействия с растворителем, но и от координационного числа решетки z . В работе [12] установлено, что в координатах $\nu-\sigma$, где $\sigma=z-1$, зависимости для различных кубических решеток в пределах погрешности расчета совпадают. Это позволяет оценить значение параметра взаимодействия с растворителем, соответствующее θ -условиям. Для цепей на ОР зависимость [12] дает значение $\varepsilon_0 \approx -0,20$. Полученная оценка близка к результату работы [12], что позволяет для θ -условий принять значение энергии взаимодействия с растворителем, равное $-0,23$.

Средняя и локальная плотность звеньев. В литературе последних лет широко обсуждаются вопросы набухания звездообразных полимеров [1–7] и наблюдаемые при этом аномалии. Хотя количественные характеристики эффекта, полученные при использовании различных теоретических подходов, несколько отличаются [3–7], качественно аномальное поведение таких систем связывают с повышенной плотностью макромолекулярного клубка [3, 5]. Поэтому представляет интерес сравнительная оценка средней плотности звездообразных цепей разной функциональности.

Средняя плотность определяется отношением числа звеньев к объему полимерного клубка и для линейных цепей зависит от степени полимеризации, гибкости и качества растворителя [10]. Плотность звездообразных полимеров наряду с этим должна зависеть также от функциональности.

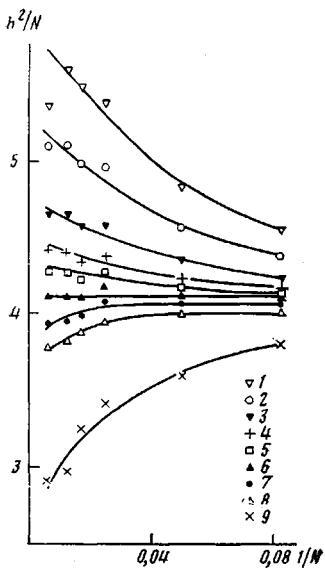


Рис. 1

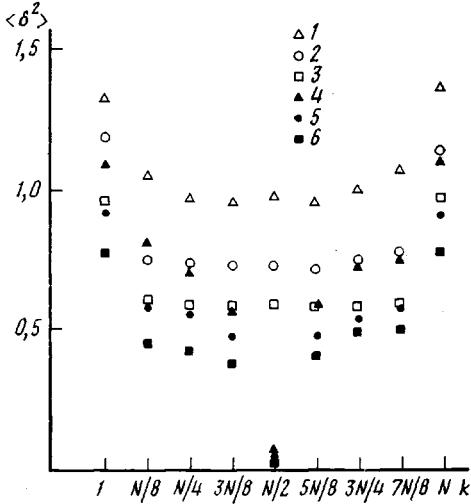


Рис. 3

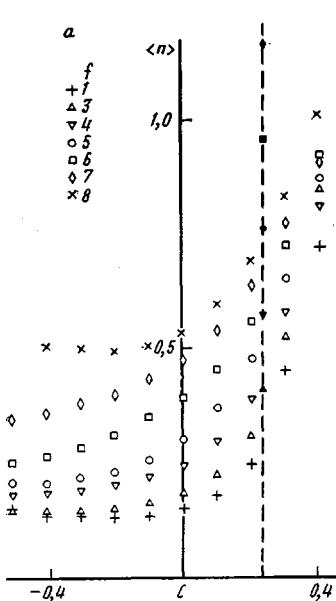


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительных размеров линейных цепей от обратной степени полимеризации. $\varepsilon = -0,10$ (1); $-0,15$ (2); $-0,19$ (3); $-0,21$ (4); $-0,22$ (5); $-0,23$ (6); $-0,24$ (7); $-0,25$ (8) и $-0,30$ (9)

Рис. 2. Зависимость средней (а) и локальной (б) плотности цепей от параметра взаимодействия с растворителем. Темные точки – расчет для невозмущенных цепей (формула (1)); $N=80$ (а) и 160 (б). Здесь и на рис. 5 штриховой линией показана θ -точка

Рис. 3. Среднеквадратичные смещения узлов линейных (1-3) и четырехконцевых звездообразных цепей (4-6) за одну попытку к перескоку; $N=16$ (1, 4), 24 (2, 5) и 32 (3, 6)

В рамках гауссовой модели легко найти соотношение плотностей линейной и звездообразной цепи при фиксированном значении N , используя известное соотношение для их размеров [19]

$$\langle n_f \rangle / \langle n_i \rangle = f^3 / (3f - 2)^{1/2} \quad (1)$$

На рис. 2, а приведены значения $\langle n \rangle$ с точностью до постоянного множителя (принято $\langle n \rangle = N / \langle R^2 \rangle^{1/2}$) в зависимости от качества растворителя

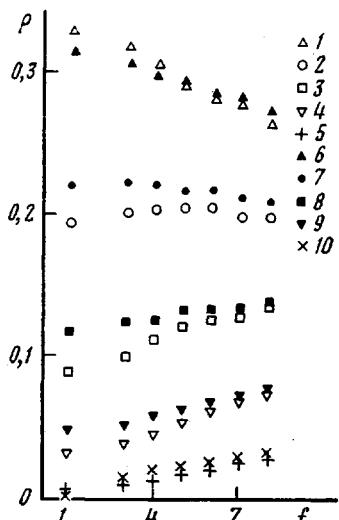


Рис. 4

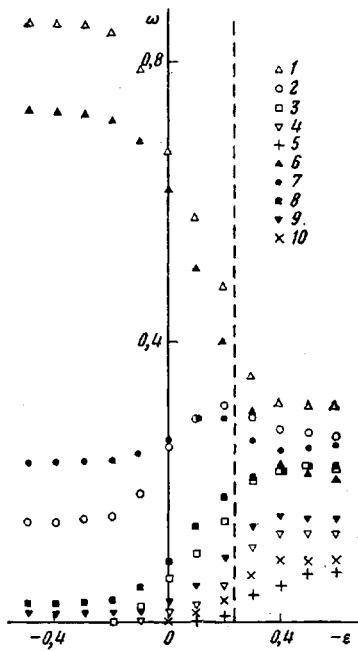


Рис. 5

Рис. 4. Доля звеньев цепи, контактирующих с i -звенями в θ -точке. $N=80$ (1–5) и 160 (6–10). Здесь и на рис. 5 $i=1$ (1, 6), 2 (2, 7), 3 (3, 8), 4 (4, 9) и 5 (5, 10)

Рис. 5. Доля звеньев цепи, контактирующих с i -звенями, из общего числа звеньев, имеющих контакты; $f=1$ (1–5) и 8 (6–10); $N=160$

при разных f . Видно, что в θ -и хорошем растворителе плотность действительно возрастает с увеличением функциональности звезды. Для θ -условий приводятся также значения $\langle n \rangle$, рассчитанные по плотности линейных цепей согласно соотношению (1). Как видно из рис. 2, а, истинная плотность звездообразных цепей в θ -точке значительно ниже гауссовых значений, что подтверждает установленный ранее факт аномального набухания звездообразных полимеров в этих условиях [1, 2]. Расхождение истинных и невозмущенных значений средней плотности возрастает с увеличением числа лучей звезды. Причина этого эффекта будет обсуждена ниже. Отметим, что качественно такая же зависимость от функциональности была установлена аналитически для эффекта аномального набухания звездообразных полимеров [3–6].

Наряду со средней плотностью, отражающей степень заполнения объема полимерного клубка в целом, целесообразно рассмотреть локальную плотность $\langle n_{лок} \rangle$, определяющую степень заполнения микрообъема вокруг некоторого среднего звена цепи. Для решеточной модели удобно определять $\langle n_{лок} \rangle$ как среднее число звеньев, находящихся в первой координационной сфере вокруг выбранного звена. Зависимость локальной плотности цепей от ε приведена на рис. 2, б. Видно, что $\langle n_{лок} \rangle$ падает с улучшением качества растворителя, но возрастает с увеличением степени разветвленности. Известно [10], что локальная плотность линейных цепей в хорошем растворителе определяется преимущественно поведением коротких участков порядка нескольких звеньев. Для звездообразных цепей возможно попадание в первую координационную сферу не только звеньев, находящихся на данном луче, но и звеньев других лучей. С увеличением функциональности этот эффект будет возрастать, что и приводит к повышению $\langle n_{лок} \rangle$ с ростом f .

В работах [10, 20] обсуждалась взаимосвязь локальной концентрации звеньев цепи с их мелкомасштабными движениями. Возможно, что увеличение $\langle n_{лок} \rangle$ с ростом f скажется на внутримолекулярной подвижности.

В рамках решеточной модели эту характеристику можно оценить динамическим методом Монте-Карло [21–23]. Показателем внутрицепной подвижности могут быть среднеквадратичные смещения узлов за одну попытку к перескоку (вероятность перемещения выбранного звена, а соответственно и средняя величина смещения возрастают с уменьшением степени заполнения первой координационной сферы).

В работах [8, 24] предложен алгоритм, позволяющий имитировать на ОР движение непересекающихся цепей, содержащих точки разветвления. На рис. 3 приведены среднеквадратичные смещения δ^2 узлов четырехконцевой звезды, полученные этим методом. Для сравнения приведены результаты для линейной цепи. Данные рис. 3 соответствуют хорошему растворителю при $\epsilon=0$. По оси абсцисс указаны номера звеньев: здесь 1 и N соответствуют концам, $N/2$ – точке разветвления звезды или среднему узлу линейной цепи. При фиксированном N видно заметное снижение подвижности узлов, находящихся на лучах звезды, по сравнению с линейной цепью. Как следует из рис. 2, б, локальная плотность цепей возрастает с увеличением функциональности. Таким образом, наблюдается корреляция локальной плотности и внутримолекулярной подвижности полимерных цепей. Отметим, что $\langle n_{\text{лок}} \rangle$ должна зависеть от положения узла в молекуле звездообразного полимера. Следует ожидать, что она будет максимальна в центре и минимальна на концах лучей. Согласно данным по внутрицепной подвижности, такая зависимость действительно наблюдается. На рис. 3 наглядно видно резкое снижение δ^2 для точки разветвления и увеличение – для концевых звеньев. Зависимость внутримолекулярной подвижности звеньев от положения в цепи наблюдалась также в молекулярно-динамическом эксперименте для звездообразных [25] и линейных полимеров [26].

Таким образом, данные по внутримолекулярной подвижности подтверждают увеличение локальной плотности звездообразных полимеров с ростом функциональности и при переходе от периферийной части к центру макромолекулы. Этот вывод можно сопоставить с данными экспериментальных исследований. В работе [2] установлено, что θ -температура для растворов звездообразного полистирола в циклогексане ниже, чем для линейных аналогов. Величину $\Delta\theta = \theta_{\text{лин}} - \theta_{\text{зв}}$ естественно рассматривать в качестве количественной характеристики эффекта. Оказалось, что $\Delta\theta$ возрастает с увеличением числа лучей звезды, что коррелирует с расчетными данными по средней и локальной плотности. С другой стороны, при фиксированной функциональности обнаружено падение $\Delta\theta$ с ростом длины лучей, это можно объяснить зависимостью локальной плотности от положения звена в цепи. Поскольку $\langle n_{\text{лок}} \rangle$ максимальна вблизи точки разветвления, именно центральная часть макромолекулы ответственна за наблюдаемые аномалии. При очень большой длине ветвей относительная роль центральной части уменьшается, что отражается на свойствах полимерной цепи в целом.

Способ реализации внутримолекулярных контактов. Выше было установлено, что в θ -условиях локальная плотность звездообразных цепей больше единицы и возрастает с увеличением числа лучей. Следовательно, наряду с парными контактами должны реализоваться взаимодействия более высоких порядков. Интересно оценить их роль в зависимости от качества растворителя и степени разветвленности.

Проанализируем соотношение контактов разной кратности в θ -точке. На рис. 4 представлена доля звеньев цепи, контактирующих с i -звеньями, в зависимости от функциональности. Рассмотрим сначала результаты для линейных полимеров. При обсуждении внутримолекулярной организации цепей важно различать ближние и дальние взаимодействия. Поскольку доля контактирующих звеньев при $f=1$ возрастает с увеличением длины цепи, правомерно говорить о наличии дальних взаимодействий. Как видно из рис. 4, даже в θ -условиях в линейной цепи имеются дальние взаимодействия кратности выше двух. Согласно работе [13], это должно приводить к увеличению размеров цепи по сравнению с невозможными, что и наблюдается в действительности.

Проследим, как меняется соотношение контактов разной кратности при переходе от линейной к звездообразным цепям разной функциональности. Из рис. 4 видно, что увеличение общего числа контактов с ростом f (рис. 2, б) происходит за счет увеличения доли звеньев, имеющих 3 и большее число соседей. Интересно отметить, что доля тройных контактов от числа лучей почти не зависит, а роль парных взаимодействий с ростом f даже уменьшается. Таким образом, с увеличением функциональности звезды в θ -условиях возрастает роль внутрицепных взаимодействий высших порядков. Поскольку именно такие взаимодействия вызывают отклонения от идеальности [13, 15], полученные результаты объясняют увеличение аномалий в поведении звездообразных макромолекул с ростом числа лучей (данные по средней плотности на рис. 2, а).

Рассмотрим влияние качества растворителя на соотношение контактов разной кратности. На рис. 5 представлена доля звеньев цепи, имеющих i соседей, из общего числа контактирующих звеньев. Для сравнения приведены результаты для $f=1$ и 8. Видно, что в плохом растворителе доля звеньев, имеющих 1, 2 и 3 соседей, почти одинакова (для звездообразной цепи при $-\varepsilon > -\varepsilon_0$ доля тройных контактов даже выше, чем парных). При переходе к хорошему растворителю доля многократных контактов уменьшается. При этом в линейной цепи, как и следовало ожидать, преобладающее число внутримолекулярных взаимодействий реализуется за счет парных контактов. В отличие от этого для звезды даже в хорошем растворителе наблюдается не только значительное количество тройных контактов (около 25%), но имеются и взаимодействия более высоких порядков. Следовательно, повышенная роль внутримолекулярных взаимодействий порядка выше второго, характерная для звездообразных макромолекул в θ -условиях, сохраняется и в хорошем растворителе.

Проведенный анализ микроструктуры звездообразных полимеров позволил установить особенности их внутримолекулярной организации, приводящие к аномальному поведению в θ -условиях и хорошем растворителе. Показано, что с увеличением функциональности указанные аномалии должны возрастать, что качественно согласуется с экспериментальными данными [1, 2] и результатами теоретического изучения набухания таких систем [3–6]. Количественные закономерности набухания звездообразных макромолекул, полученные методом машинного эксперимента, будут рассмотрены в отдельной работе.

Автор благодарит Т. М. Бирштейн за полезное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meunier J. C., Leemput R. V. Makromolec. Chem., 1971, B. 147, S. 191.
2. Zilliox J. G. Makromolec. Chem., 1972, B. 156, S. 121.
3. Candau F., Rempp P., Benoit H. Macromolecules, 1972, v. 5, № 5, p. 627.
4. Khokhlov A. R. Polymer, 1978, v. 19, № 12, p. 1387.
5. Khokhlov A. R. Polymer, 1981, v. 22, № 4, p. 447.
6. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Конформации макромолекул, связанных с поверхностями раздела.— Пущино, 1983. (Препринт/НЦБИ АН СССР).
7. Daoud M., Cotton J. P. J. Phys., 1982, v. 43, № 3, p. 531.
8. Романцова И. И., Таран Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 171.
9. Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 2, p. 356.
10. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1978.
11. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1953.
12. McCrackin F. L., Mazur J., Guttman C. M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 6, p. 859.
13. Oyama T., Oono Y. J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 42, № 4, p. 1348.
14. Baumgärtner A. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 2, p. 871.
15. Martin J. E. Polymer Preprints, 1983, v. 24, № 2, p. 453.
16. Oono Y. J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 41, № 3, p. 787.
17. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1962.
18. Mazur J., McCrackin F. Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 326.
19. Zimm B. H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 12, p. 1301.
20. Готлиб Ю. Я., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1971.
21. Verdier P. H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 1, p. 227.

22. Бирштейн Т. М., Гридинев В. Н., Готлиб Ю. Я., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1398.
23. Таран Ю. А., Стросанов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1787.
24. Романцова И. И. В кн.: Математические методы для исследования полимеров/ /Под ред. Лифшица И. М., Молчанова А. М. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1982, с. 95.
25. Неделов И. М., Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Балабаев Н. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1761.
26. Балабаев Н. К., Гриевцов А. Г., Шноль Э. Э. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 5, с. 1096.

Институт горючих ископаемых

Поступила в редакцию
8.VIII.1984

MONTE CARLO STUDY OF MICROSTRUCTURE OF STAR-LIKE POLYMERS IN SOLUTION

Romantsova I. I.

Summary

The features of intramolecular structure of star-like polymers in solution have been studied by Monte Carlo method. The average and local density of chains were calculated and an increase of the last was shown. The correlation between local density and intramolecular mobility of units was found as well as their dependence on the position of a unit in the chain. The ways of realization of intramolecular contacts were analysed and the essential role of interactions of the third and higher orders was shown. An increase of functionality was shown to result in increase of anomalies of behaviour of star-like polymers in θ - and good solvents. The qualitative coincidence of this result with experimental data and results of analytical calculations was found.