

УДК 541.64:620.192.5

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЦЕПЕЙ НА НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК (МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ)

Ельяшевич А. М., Ладыгинский И. Я.

Анализируется изотропное набухание полимерной сетки с простой топологической структурой. Расчетами методом Монте-Карло выделен вклад топологических взаимодействий в величину свободной энергии системы. Результаты сопоставлены с модельными представлениями о топологических взаимодействиях в сетках. Сравнивается влияние на набухание объемных и топологических взаимодействий.

Межмолекулярные взаимодействия в сетчатой структуре выступают как обычные объемные взаимодействия, вызванные невозможностью нахождения в одной области пространства двух и более участков цепей, и как топологические взаимодействия, обусловленные тем, что топология зацеплений всех циклов сетки должна оставаться неизменной при изменении конформаций цепей [1]. Теории, корректно учитывающей топологические взаимодействия, пока нет. Согласно модельным подходам [2, 3], они, во-первых, уменьшают объем пространства, доступного для конформаций выделенной цепи,—толщину трубки, во-вторых, из-за перепутанности цепей смещают положения осей отдельных трубок, причем по некоторым экспериментальным данным такие смещения неаффинны, а сложным образом связаны с набуханием и деформацией образца [4, 5]. Даже следствия только первого эффекта изучены недостаточно. Поэтому естественно начать со случая, когда цепи сетки не перепутаны и второй эффект отсутствует. Такая ситуация, по-видимому, должна быть в сетках, приготовленных в условиях незначительного перекрывания первичных клубков. Цель настоящей работы — анализ набухания сетки именно с таким случаем топологических взаимодействий, основанный на результатах расчетов методом Монте-Карло.

Модель и метод расчета. Рассматривали модель шестифункциональной сетки одинаковых цепей без захваченных зацеплений (рис. 1). Вводили периодические граничные условия, и степень изотропного набухания варьировали изменением объема основной кубической ячейки. Сетка считалась погруженной в θ -растворитель, объемные взаимодействия не учитывали и цепи считали гауссовыми. Топологические взаимодействия моделировали следующим образом. Каждая цепь разбивалась на s гауссовых одинаковых субцепей. Положения концов субцепей задают «примитивную» конформацию сетки (рис. 2), допускались лишь такие конформации, топологическое состояние которых эквивалентно топологическому состоянию примитивной конформации, изображенной на рис. 1. Увеличивая s , моделировали топологические взаимодействия с возрастающей точностью.

Пусть V — объем ячейки, $\alpha = (V/V_0)^n$ — линейная степень изотропного набухания. В теории высокоэластичности рассматривается зависимость свободной энергии F от α ; методом Монте-Карло удобно рассчитывать величину $dF/d\alpha$. Для вывода расчетной формулы обозначим среднеквадратичное расстояние между концами изолированной цепи h_0 , функциональность сетки ϕ ($\phi=6$), число цепей в ячейке v и выберем начальный объем V_0 таким, чтобы расстояние между узлами сетки, находящими-

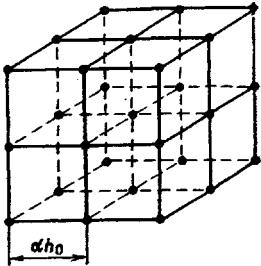


Рис. 1

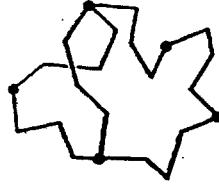


Рис. 2

Рис. 1. Схема соединения узлов и цепей шестифункциональной сетки; узлы сетки показаны узлами кубической решетки, цепи показаны ребрами решетки. Топологическое состояние характеризуется тем, что ни один из элементарных циклов сетки не заполнен с другими

Рис. 2. Примитивная конформация двух элементарных циклов сетки, количество субцепей в одной цепи $s=4$

мися в узлах простой кубической решетки, равнялось h_0 (рис. 1). Объем, приходящийся на одну цепь сетки, равен

$$v_{\text{ц}} = \frac{V}{v} = \frac{2}{\varphi} h_0^3 \alpha^3 \quad (1)$$

Записывая

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} \equiv \frac{\partial F}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \alpha} = -P \frac{3V}{\alpha} \quad (2)$$

(второй множитель следует из формулы (1)), будем исходить из известного выражения для давления P в системе N частиц, взаимодействующих попарно с потенциалом $U(r)$

$$PV = NkT - \frac{1}{3} \sum \left\langle r \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right\rangle, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, r — расстояние между частицами пары; суммирование ведется по взаимодействиям пар частиц в основной ячейке и по взаимодействиям с частицами в соседних ячейках [6]. В нашей модели взаимодействующей парой являются концы гауссовой субцепи, и следует положить

$$U(r) = \frac{3}{2} kT \frac{r^2}{h_0^2 s} \quad (4)$$

Следует учесть также, что концы субцепей, сходящиеся в узле сетки, составляют одну частицу, поэтому

$$N = \frac{2v}{\varphi} + v(s-1) \quad (5)$$

Подставляя формулы (1), (3)–(5) в выражение (2), получим

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \frac{vkT}{\alpha} (s^2 \langle \bar{r}^2 \rangle / h_0^2 + 2/\varphi + 1 - s) \quad (6)$$

Здесь \bar{r}^2 — средняя по ячейке сетки величина квадрата расстояния между концами субцепей, угловые скобки означают усреднение по каноническому ансамблю допустимых конформаций.

Для генерации ансамбля использовали схему перестройки примитивной конформации как переходов в цепи Маркова, при переходе могло изменяться положение одной из N частиц, переходные вероятности задавались в соответствии с потенциалом (4) [6]. За начальную выбирали конформацию, топологическое состояние которой показано на рис. 1; перестройки, ведущие к прохождению отрезков примитивной конформации (отрезков, соединяющих концы субцепей) друг сквозь друга, запрещались. Такой метод сохранения топологического состояния разработан в работе [7].

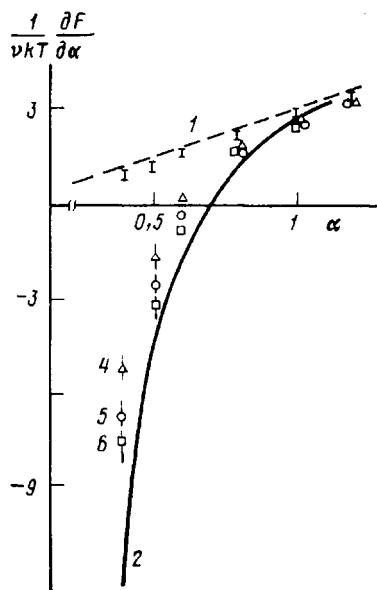


Рис. 3

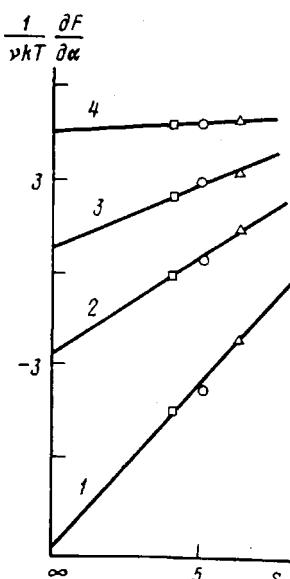


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости $\frac{1}{vkT} \frac{\partial F}{\partial \alpha}$ от α : 1 – значения, рассчитанные для фантомной модели, штриховая линия – теория [8]; 4–6 – значения, рассчитанные для модели с топологическими взаимодействиями при $s=4, 5, 6$ соответственно, сплошная кривая проведена через значения, экстраполированные к $s \rightarrow \infty$

Рис. 4. Экстраполяция $\frac{1}{vkT} \frac{\partial F}{\partial \alpha}$ к случаю $s \rightarrow \infty$ при $\alpha=0,4$ (1); 0,5 (2); 0,6 (3) и 0,8 (4)

Результаты расчетов. Предварительно были проведены расчеты для фантомной модели сетки, в которой допускались конформации с произвольной топологией. При увеличении v значения $\partial F/\partial \alpha$, рассчитываемые по формуле (6), приближались к независящим от s асимптотическим значениям $3vkT\alpha$ снизу, как и должно быть для фантомных гауссовых сеток с $\varphi=6$ согласно аналитическим теориям [8]. При $v=81$ рассчитываемые значения практически совпадали с асимптотическими во всем исследуемом интервале значений α , отвечающем 27-кратному изменению объема, поэтому для дальнейших расчетов брали $v=81$ (рис. 3).

Значения, рассчитываемые для модели с топологическими взаимодействиями, существенно менялись при изменении s . Экстраполяция $s \rightarrow \infty$ проведена на рис. 4, по результатам экстраполяции построена кривая 2 (рис. 3). В набухшем состоянии ($\alpha > 1$) новые результаты не отличаются от результатов, получаемых для фантомной модели, как и следовало ожидать для сетки с топологией без захваченных зацеплений. Топологические взаимодействия существенны при $\alpha < 1$. В отличие от фантомной модели, в этой модели устанавливается равновесная конечная степень набухания $\alpha \approx 0,6$, что согласуется с результатом работы [9], полученным другим способом.

Для выделения вклада топологии в области $\alpha < 1$ представим результаты в виде суммы

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 3vkT\alpha + \frac{\partial F_t}{\partial \alpha}, \quad (7)$$

где первое слагаемое отвечает фантомной сетке; $\partial F_t/\partial \alpha$ – «топологический» вклад. График зависимости $\partial F_t/\partial \alpha$ от α (рис. 5) приводит при

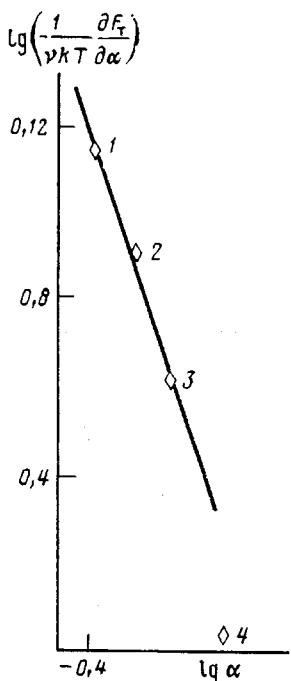


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость
 $\lg \left(-\frac{1}{vkT} \frac{\partial F_t}{\partial \alpha} \right)$
от $\lg \alpha$. $\alpha=0,4$ (1); 0,5
(2); 0,6 (3) и 0,8 (4)

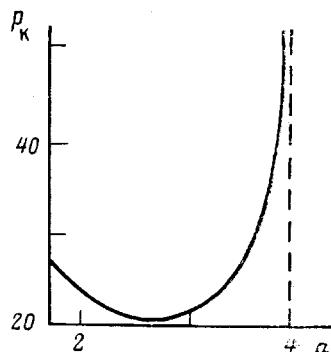
Рис. 6. Зависимость p_k от α 

Рис. 6

$\alpha \leq 0,6$ к оценке

$$\frac{\partial F_t}{\partial \alpha} = -vkTA\alpha^{-a}, \quad (8)$$

где $A \approx 1$ и $a \approx 3$.

С полученными результатами сопоставим два модельных подхода, лежащих в настоящее время в основе большинства теорий, учитывающих топологические взаимодействия. Для первого из них характерно введение ограничений, каким-либо образом уменьшающих по сравнению с фантомной моделью количество доступных конформаций цепей сетки. В наиболее простых вариантах предполагается, что каждая цепь окружена некоторым объемом $v_{\text{эфф}}$, за пределами которого ее звенья не могут находиться [10, 11]. Обычно $v_{\text{эфф}}$ или его аналог аффинно связывается с объемом всей сетки: $v_{\text{эфф}} = v_0 \alpha^3$. Следуя этому и исходя из формулы для одной гауссовой цепи внутри непроницаемого куба объемом $v_{\text{эфф}}$ [12], имеем

$$F = kT \left(\frac{\pi h_0}{v_0^{1/3}} \right)^2$$

и для v таких цепей приходим к формуле (8) с показателем степени $a=3$

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = -vkT \left(\frac{\pi h_0}{v_0^{1/3}} \right)^2 \alpha^{-3} \quad (9)$$

Таким образом, первый подход согласуется с результатами машинного эксперимента. Оценивая значения $v_{\text{эфф}}$, которые следует приписать цепям нашей сетки для получения рассчитанных значений топологических эффектов, приравняем коэффициент $\left(\frac{\pi h_0}{v_0^{1/3}} \right)^2$ в формуле (9) и оценку $A \approx 1$ в соотношении (8). Используя формулу (1) для объема v_n , приходящегося на одну цепь сетки, получаем независимо от α : $v_{\text{эфф}}/v_n \approx 100$.

Такое большое значение $v_{\text{эфф}}/v_n$ показывает, что несмотря на топологические взаимодействия возможно заметное взаимное проникновение полимерных клубков, образуемых отдельными цепями сетки.

Другой подход, сводящий влияние топологии к ограничению положений только узлов сетки и использованный для описания эксперименталь-

ных данных по одноосной деформации плотных эластомеров [13], не может описать набухание сеток рассмотренного типа. Ниже приведены значения, которые следовало бы приписать среднему квадрату флуктуации $\langle(\Delta R)^2\rangle$ вектора расстояния R между соседними по цепям узлами сетки, нормированные на флуктуации в фантомной модели, чтобы в системе с ограничениями только на узлы получить кривую 2 (рис. 4).

Степень набухания α	$>1,2$	0,85	0,75	$<0,75$
$\langle(\Delta R)^2\rangle/\langle(\Delta R^2)\rangle_{\Phi}$	1	0,5	0	$\langle(\Delta R^2)\rangle < 0$

Очевидно, что отрицательные значения $\langle(\Delta R)^2\rangle$ не имеют смысла. Из этого следует, что топологические взаимодействия недостаточно сводить к ограничению положений узлов сетки; как и предполагалось, необходимо учитывать ограничения и на сами конформации цепей [2].

Сравнение влияния топологических и объемных взаимодействий на набухание сетки проведем в предположении аддитивности их вкладов в величину свободной энергии. Равновесное набухание определяется уравнением

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} + \frac{\partial F_{\text{об}}}{\partial \alpha} = 0, \quad (10)$$

где первое слагаемое выражается формулой (7); $F_{\text{об}}$ – свободная энергия объемных взаимодействий. Для оценки $F_{\text{об}}$ воспользуемся моделью персистентной цепи толщиной d и персистентной длиной pd (p – параметр жесткости) и, следя за работой [14], определим мономер как участок цепи длиной d . Объемные взаимодействия мономеров определяются эффективными вторым B и третьим C виримальными коэффициентами

$$F_{\text{об}} = v k T m (Bn + Cn^2), \quad (11)$$

где m – количество мономеров в одной цепи, n – их средняя концентрация в сетке. Связь n и α дается формулой для размера h_0 изолированной цепи и формулой (1) для объема, приходящегося на одну цепь сетки

$$h_0 = m^{1/2} p^{1/2} d, \quad n = \frac{\Phi}{2} m (h_0 \alpha)^{-3} \quad (12)$$

С учетом формул (7), (11) и (12) уравнение (10) принимает вид

$$3\alpha + \frac{1}{vkT} \frac{\partial F_{\text{T}}}{\partial \alpha} - X\alpha^{-4} - Y\alpha^{-7} = 0, \quad (13)$$

где

$$X = \frac{3}{2} \Phi \frac{Bm^{1/2}}{p^{1/2} d^3}, \quad Y = 6\Phi^2 \frac{C}{p^3 d^6} \quad (14)$$

Важно то, что, согласно уравнению (8), $\partial F_{\text{T}}/\partial \alpha$ не зависит от m , а для достаточно длинных цепей в хорошем растворителе $\partial F_{\text{об}}/\partial \alpha \sim m^{1/2}$ ($X \gg 1$). При этих условиях влияние топологии не существенно на фоне объемных взаимодействий. Равновесное набухание $\alpha^5 \sim X$ или $\alpha \sim m^{0.1}$, как и предсказывается теориями, не учитывающими топологические взаимодействия [14, 15]. Это согласуется с экспериментальными данными по набуханию сеток, приготовленных в разбавленном состоянии [16].

Топологические эффекты начинают конкурировать с объемными взаимодействиями в θ -области ($|X| \ll 1$). В этой области, если Y меньше некоторого критического значения Y_k , имеется (как следует из формулы (13)) два отвечающих минимуму свободной энергии значения α_0 . При ухудшении качества растворителя (уменьшении X) сначала более глубоким является минимум, отвечающий большему α_0 , затем меньшему, что отвечает уменьшению равновесных размеров сетки скачком по типу фазового перехода первого рода. Рассмотрим условия, необходимые для появления такого скачка. Следя за работами [14, 17], Y_k найдем из условия, что зависимость $X(\alpha_0)$ при $Y=Y_k$ имеет точку перегиба с горизонтальной касательной

$$X''(\alpha_0) = X'(\alpha_0) = 0, \quad Y = Y_k \quad (15)$$

Анализ показывает, что Y_k определяется зависимостью свободной энергии от набухания в той области α , где установлена формула (8) для свободной энергии, связанной с топологическими взаимодействиями. Подставляя соотношение (8) в формулы (13)–(15) и разрешая их относительно Y_k , находим

$$Y_k = \left(\frac{A(1+a)(4-a)}{72} \right)^{\frac{8}{1+a}} \left(\frac{3}{5} \frac{7-a}{1+a} \right)^{\frac{7-a}{1+a}}$$

Используя оценку $C \approx d^6$ для третьего вириального коэффициента взаимодействия мономеров [14], из формул (14) получаем оценку для критического параметра жесткости цепей: $p_k \approx (6\varphi^2/Y_k)^{1/2}$; скачок будет происходить при $p \gg p_k$. Значения Y_k и p_k весьма чувствительны к a (выше была получена лишь приближенная оценка $a \approx 3$) и менее чувствительны к величине A . График зависимости p_k от a вблизи значения $a \approx 3$ для $A=1$ и функциональности $\varphi=6$ построен на рис. 6.

Таким образом, в незаряженных сетках без захваченных зацеплений скачок возможен лишь для весьма жестких цепей. Поведение таких систем может усложняться тенденцией к ЖК-упорядочению.

Авторы благодарны И. С. Ремееву и А. П. Крехову за помощь и участникам семинара по теории полимеров в МГУ за ценные замечания, высказанные при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий М. Д., Вологодский А. В. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 34. № 4. С. 641.
2. Присс Л. С. Теория высокомодульности. Состояние и тенденции дальнейшего развития. Пущино, 1981. 43 с.
3. Gottlieb M., Gaylord R. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2024.
4. Benoit H., Decker D., Duplessix R., Picot C., Rempp R., Cotton J. P., Farnoux B., Jannik G., Ober R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2119.
5. Beltzung A., Picot C., Rempp P., Hertz J. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1594.
6. Замалин В. М., Норман Г. Э., Филинов В. С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М., 1977. с. 33.
7. Ремеев И. С. Алгоритмы и программы: Информ. бюл. ГосФап СССР. М., 1984. Т. 60. № 3. С. 61.
8. James H. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 9. P. 651.
9. Iwata K. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 12. P. 6375.
10. Gaylord R. // J. Polymer Engng Sci. 1979. V. 19. № 1. P. 263.
11. Thomas F., Straube E., Helm G. // Plaste und Kautschuk. 1978. V. 25. № 2. P. 577.
12. Cassasa E. F. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 1. P. 182.
13. Erman B., Flory P. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 3. P. 806.
14. Khokhlov A. R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
15. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 172.
16. Zrinui M., Wolfram E. // Progr. Colloid Polymer Sci. 1986. V. 71. № 1. P. 20.
17. Dušek K., Patterson D. // J. Polymer Sci. A-2. 1968. V. 6. № 9. P. 1209.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.V.1986

INFLUENCE OF TOPOLOGICAL INTERACTIONS OF CHAINS ON SWELLING OF POLYMER NETWORKS. COMPUTER SIMULATION

Yel'yashevich A. M., Ladyzhinskii I. Ya.

Summary

Isotropic swelling of the polymer network having the simple topological structure is analysed. The contribution of topological interactions into the value of free energy of a system has been determined by Monte Carlo calculations. The results are compared with model representations of topological interactions in networks. The influence of volume and topological interactions on swelling is compared.