

УДК 541(24+64) : 539(199+3)

С. Е. Варюхин, М. Г. Зайцев

РАСЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ КОНФОРМАЦИОННОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ЦЕПЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА ОТ СТЕПЕНИ РАСТЯЖЕНИЯ, МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Предложен метод расчета конформационной статистической суммы для цепей на алмазной решетке, основанный на алгоритме Монте-Карло построения цепи «из точки в точку» с учетом статистического весового множителя конформации. Рассчитана свободная энергия для цепи с параметрами ПЭ в широком интервале степеней растяжения при различных ММ и температурах. Получены аналитические аппроксимации свободной энергии ПЭ-цепи, верные во всем интервале степеней растяжения, ММ и температур с точностью не хуже 2–3%.

Вычисление конформационной свободной энергии цепных молекул в широком диапазоне их длин и растяжений необходимо в различных разделах теоретической физики полимеров [1–3]. По-видимому, конформационная свободная энергия цепей в значительной степени определяет процесс деформации и ориентационной вытяжки полимеров [4, 5], а также термокинетику ориентационной кристаллизации и параметры структуры частично кристаллических полимеров [6, 7].

Свободную энергию растянутой цепи можно определить, зная плотность распределения вектора ее длины $W(\mathbf{r})$ [1]. Теоретическим исследованиям функции $W(\mathbf{r})$ посвящено много работ [8–16], однако применимость полученных для $W(\mathbf{r})$ выражений, как правило, ограничена большими значениями длины цепи и (или) невысокими степенями растяжения. В работе [9] получено наиболее точное, судя по всему, выражение для плотности распределения $W(\mathbf{r})$, содержащее как четные, так и нечетные моменты. При этом первые восемь моментов для цепей из 30, 50, 70 звеньев рассчитаны методом Монте-Карло. К сожалению, в работе [9] не приведены аналитические выражения, аппроксимирующие моменты рассчитанных цепей, что затрудняет использование полученных результатов. Кроме того, при расчете свободной энергии полимерной цепи в аморфных областях частично кристаллических полимеров необходим учет влияния ограничивающих поверхностей кристаллитов. Попытка такого учета предпринята в работах [17–19]. Однако в этих работах не получено зависимости энтропии от степени растяжения цепи, а использованная модель цепи на кубической решетке слишком далека от реальной макромолекулы.

Цель настоящей работы – расчет и аналитическая аппроксимация конформационной свободной энергии полимерных цепей в широком диапазоне их длин и растяжений с учетом влияния ограничивающих поверхностей.

Для расчета конформационной свободной энергии макромолекулы использован алгоритм построения цепи «из точки в точку» методом Монте-Карло [20] с учетом статистического веса конформации [21]. Полимерную молекулу моделировали цепью случайных блужданий по объемно центрированной кубической (ОЦК) решетке, в которой из восьми возможных направлений шага каждый раз разрешались три, соответствующие

конформерам ПЭ-цепи и имеющие статистические веса $P_i = \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$,

где E_i – энергии конформеров [1]

$$E_i = \begin{cases} E_{tt} = 0 \\ E_{tg} = E_{gt} = 2095 \text{ Дж/моль} \\ E_{g^+g^+} = E_{g^-g^-} = 4190 \text{ Дж/моль} \\ E_{g^+g^-} = E_{g^-g^+} = 12570 \text{ Дж/моль} \end{cases}$$

Когда разрешены все направления на ОЦК-решетке, согласно [20], вероятность выбора шага с вектором δ^i при условии попадания через n шагов в заданную точку, отстоящую на Δr от исходной, равна

$$W_n(\delta^i) = \prod_{j=1}^3 \frac{n - \Delta r_j \delta_j^i}{2n}$$

С учетом упомянутых ограничений на допустимые конформации эта вероятность составит [22]

$$\tilde{w}_n(\delta^i) = \frac{W_n(\delta^i)P_i}{q_n}, \quad (1)$$

где

$$q_n = \sum_{i=1}^3 W_n(\delta^i)P_i \quad (2)$$

(q_n – розенблютовский множитель звена). Вероятность появления i -й конформации цепи при таком методе моделирования W_i и ее статистический вес Q_i равны [21, 22]

$$W_i = \prod_{n=1}^N \tilde{w}_n^i \quad \text{и} \quad Q_i = \prod_{n=1}^N q_n^i \quad (3)$$

Из формул (1)–(3) следует, что

$$W_i Q_i = \frac{1}{\Gamma} \exp\left(-\frac{E^i}{RT}\right),$$

где E^i – энергия i -й конформации всей цепи, а Γ – полное число конформаций на ОЦК-решетке для цепи с расстоянием между концами Δr , равное, как известно,

$$\Gamma = \prod_{j=1}^3 \frac{N!}{\left(\frac{N - \Delta r_j}{2}\right)! \left(\frac{N + \Delta r_j}{2}\right)!}$$

Пусть имеется Γ_m конформаций со статистическим весом Q_m . Очевидно, что вероятность появления любой из этих конформаций равна

$$P_m = \sum_{i=1}^{\Gamma_m} W_i = \frac{1}{Q_m \Gamma} \sum_{i=1}^{\Gamma_m} \exp\left(-\frac{E^i}{RT}\right)$$

Тогда

$$\bar{Q} = \sum_m Q_m P_m = \frac{1}{\Gamma} \sum_m \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) = \frac{Z(\Delta r)}{\Gamma},$$

где $Z(\Delta r)$ – статистическая сумма цепи с закрепленными концами. Свободная энергия такой цепи равна

$$F = -RT \ln(\Gamma \bar{Q}) \quad (4)$$

Рассматривали цепи с числом звеньев N от 20 до 5000. Моделировали ансамбль из v таких цепей. Для коротких цепей $v \approx 3000$, для длинных ($N=1000-5000$) $v=200$. Средний статистический вес конформации определяли как $\bar{Q} = \sum_{i=1}^v Q_i/v$. При этом средняя квадратическая погрешность этой оценки равна, очевидно,

$$\sigma(\bar{Q}) = \sqrt{\frac{D(Q)}{v}}, \quad (5)$$

где $D(Q)$ — дисперсия статистического веса

$$D(Q) \approx \frac{\sum Q_i^2}{v} - \left(\frac{\sum Q_i}{v} \right)^2$$

При этом абсолютная ошибка в определении свободной энергии с учетом формул (4) и (5) равна

$$\Delta F \approx RT \frac{\sqrt{D(Q)}}{\bar{Q}\sqrt{v}}$$

Достоверность оценки погрешности свободной энергии зависит от того, насколько точно определена $D(Q)$. Разброс значений Q_i в ансамбле очень велик. Например, при нулевом векторе длины Δr для цепи из 30 звеньев $-26 < \lg Q_i < -18$, а для цепи из 1000 звеньев $-675 < \lg Q_i < -648$. С увеличением степени растяжения разброс Q_i резко уменьшается. Однако в любом случае несколько наибольших значений Q_i дают значительный вклад в оценки \bar{Q} и $D(Q)$. Ясно, что достоверность этих оценок тем выше, чем больше отношение

$$N_{\text{эфф}} = \frac{\sum_{i=1}^v Q_i}{Q_{\text{макс}}}$$

Поскольку

$$\frac{\sum Q_i^2}{Q_{\text{макс}}^2} < \frac{\sum Q_i}{Q_{\text{макс}}} = N_{\text{эфф}},$$

можно записать, что

$$D(Q) < \frac{Q_{\text{макс}} N_{\text{эфф}}}{v} \left(1 - \frac{N_{\text{эфф}}}{v} \right) \approx \frac{Q_{\text{макс}}^2 N_{\text{эфф}}}{v}$$

Тогда

$$\Delta F < RT \frac{1}{\sqrt{N_{\text{эфф}}}} \quad (6)$$

В наших расчетах $N_{\text{эфф}}$ меняется от нескольких единиц для длинных цепей до нескольких десятков и сотен для коротких цепей. При этом $N_{\text{эфф}}$ растет с увеличением степени растяжения цепи, т. е. достоверность расчетов тем выше, чем выше степень растяжения цепей и чем цепи короче. Это принципиальное преимущество использованного метода расчета по сравнению с аналитическими и численными методами, применявшимися в цитированных выше работах [1, 9–19]. В области малых растяжений наши результаты для цепей с закрепленными концами могут быть сопоставлены с результатами работ [1, 10–12] (рис. 1, a). В этой, наименее благоприятной для использованного метода расчета, области полученные нами свободные энергии цепей близки к рассчитанным по приближенному выражению для $W(r)$ [1], исключая самые короткие

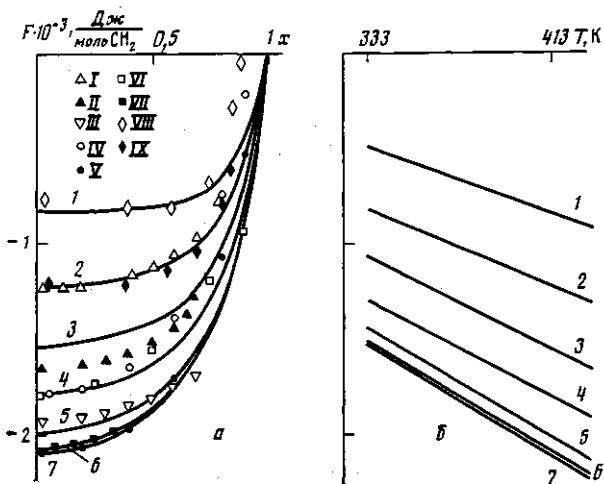


Рис. 1. Результаты расчетов для цепи с закрепленными концами: а – зависимость конформационной свободной энергии от степени растяжения $x=R/L$ при 413 К для $N=20$ (1), 30 (2), 50 (3), 100 (4), 300 (5), 1000 (6), 5000 (7). Литературные данные – по работе [1] для $N=50$, 100 (IV), 5000 (V); по работе [10] для $N=50$, 100 (VI), 300 (VII); по работе [12] для $N=20$ (VIII), 30 (IX). По работе [1] приведены абсолютные значения F , остальные результаты отсчитаны от минимальных значений F_{\min} , полученных в нашей работе; б – зависимости минимальных значений свободной энергии от температуры для цепей из $N=20$ (1), 30 (2), 50 (3), 100 (4), 300 (5), 1000 (6), 5000 (7)

цепи, но при таких N точность выражения для $W(r)$ [1] не гарантирована.

Обычно считается [23], что ввиду большого разброса статистических весов Q_i в методе Розенблютов [21], оценка среднего по ансамблю значения той или иной физической величины Y

$$\langle Y \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^v Q_i Y_i}{\sum_{i=1}^v Q_i}$$

может быть получена лишь с большой погрешностью. Действительно, не трудно показать, что относительная средняя квадратическая погрешность

$$\frac{\sigma(\langle Y \rangle)}{\langle Y \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N_{\text{эфф}}}} \gg \frac{1}{\sqrt{v}}$$

Однако свободная энергия пропорциональна логарифму \bar{Q} , ее абсолютная погрешность, согласно формуле (6), $\sim 1/\sqrt{N_{\text{эфф}}}$, и относительная ошибка получается вполне удовлетворительной.

Моделирование на ЭВМ проведено для цепей с закрепленными концами (субцепь в сетке), для цепей, закрепленных между двумя параллельными плоскостями (проходные цепи в аморфных прослойках фибрill) и для цепей, закрепленных на одной плоскости (петли в аморфных областях).

На рис. 1 представлены зависимости свободной энергии цепей с закрепленными концами от степени растяжения $x=R/L$ при 413 К и минимальных значений свободной энергии цепей от температуры. Результаты расчетов показывают, что величина

$$f(x, N) = \frac{F(x; N, T)}{|F_{\min}(N, T)|}$$

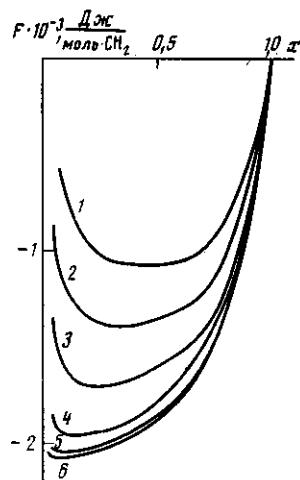


Рис. 2

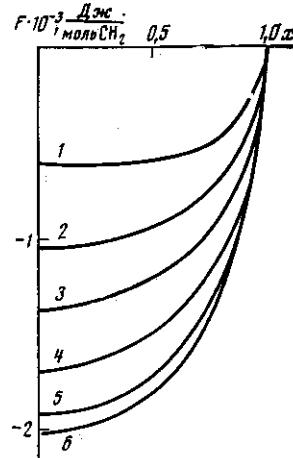


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость конформационной свободной энергии цепи с концами, закрепленными на двух параллельных плоскостях, от степени растяжения при 413 К, для $N=30$ (1), 50 (2), 100 (3), 300 (4), 1000 (5), 2000 (6)

Рис. 3. Зависимость конформационной свободной энергии цепи с концами, закрепленными на плоскости, от степени растяжения при 413 К. Обозначения те же, что и на рис. 1

$(F(x; N, T))$ — свободная энергия цепи как функция степени растяжения x , числа звеньев N и температуры T , а $F_{\min}(N, T)$ — минимальное значение $F(x; N, T)$ при постоянных N и T) не имеет зависимости от температуры в исследованном температурном интервале 333–433 К при числе звеньев $N \geq 20$. При этом можно предложить следующую аппроксимацию, верную при всех $N \geq 20$ и $0 \leq x < 1$:

$$f(x, N) = \alpha + \beta \exp(\gamma x^2), \quad (7)$$

где $\gamma = 2,39 + 83,5/N^{1,363}$, а α и β получаются из условий: $f(0, N) = -1$, $f(1, N) = 0$ и равны

$$\beta = \frac{1}{\exp(\gamma) - 1}, \quad \alpha = -1 - \beta$$

Зависимость $|F_{\min}|$ от N и T можно описать эмпирической формулой

$$|F_{\min}(N, T)| = (7,1625 - 40N^{-0,69}) (T + 50) - 1200 \text{ Дж/моль CH}_2$$

На рис. 2 представлены результаты для цепей, закрепленных между двумя плоскостями ($30 \leq N \leq 2000$ и $333 \text{ К} \leq T \leq 413 \text{ К}$). Исключая область малых x , где цепь фактически ската ограничивающими плоскостями, зависимости свободной энергии $F(x; N, T)$ от степени растяжения, числа звеньев и температуры совпадают с аналогичными зависимостями для цепей, закрепленных в двух точках.

Нетрудно указать область растяжений, при которых возможно использование предложенных выше аппроксимаций для свободной энергии: расстояние между плоскостями должно быть больше среднего расстояния между концами цепи в невозмущенном состоянии $R > V\langle R_0^2 \rangle$. Как видно из рис. 2, минимуму свободной энергии соответствует равенство этих расстояний.

Приведенные результаты соответствуют случаю, когда проекции точек закрепления концов цепи на плоскость кристаллитов совпадают, т. е. вектор длины цепи перпендикулярен плоскостям. Дополнительные исследования показывают, что при углах до 40° зависимостью свободной энергии от угла наклона вектора длины цепи к плоскостям можно пренебречь.

На рис. 3 представлены результаты для цепей, закрепленных на одной плоскости ($20 \leq N \leq 1000$, $333 \text{ K} \leq T \leq 413 \text{ K}$). Функцию

$$f(x, N) = \frac{F(x; N, T)}{|F_{\min}(N, T)|}$$

также можно аппроксимировать выражением (7), однако минимальные свободные энергии в данном случае выше, чем у соответствующих цепей, закрепленных в двух точках. Для $|F_{\min}|$ можно предложить следующую эмпирическую формулу:

$$|F_{\min}(N, T)| = (7,1625 - 36N^{-0,79})(T + 28) - 1040 \text{ Дж/моль СН}_2$$

Предложенный метод применим для расчета свободной энергии полимерных цепей, которые можно моделировать конформациями, совместимыми с алмазной или ОЦК-решеткой. Полученные аналитические выражения для свободной энергии субцепей могут быть применены для теоретического анализа процессов деформации, ориентации и кристаллизации ПЭ.

Отсутствие зависимости от температуры в выражении (7) свидетельствует о слабом влиянии конкретных значений энергии конформеров на вид предлагаемой аппроксимации. Можно предположить, что выражение (7) имеет более общий характер. Не исключено, что его можно использовать в качестве универсального соотношения для связи свободной энергии (силы) и степени растяжения.

Авторы благодарят А. М. Ельяшевича за полезные обсуждения и советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. 440 с.
2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
3. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М., 1964. 391 с.
4. Халатур П. Г., Ключник Б. Н., Папулов М. М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1510.
5. Ключник Б. Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Калинин: КГУ, 1987.
6. Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я. // Ориентационные явления в полимерах. М., 1980. С. 9.
7. Ельяшевич Г. К. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1984.
8. Nagai K. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 924.
9. Халатур П. Г., Папулов Ю. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 682.
10. Allegre G., Avitabile G. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 5. P. 2385.
11. Jarecki L. // Colloid Polymer Sci. 1979. V. 257. № 7. P. 711.
12. Fixman M., Alben R. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 4. P. 1553.
13. Fixman M., Skolnick J. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 5. P. 1700.
14. Hill J. L., Stepto R. F. T. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 3202.
15. Pincus P. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 3. P. 386.
16. Oono Y., Ohta T., Freed K. F. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 880.
17. Zachman H. G., Spellucci P. / Kolloid-Z. und Z. für Polymer. 1966. B. 213. № 1/2. S. 39.
18. Zachman H. G. / Kolloid-Z. und Z. für Polymer. 1967. B. 216/217. S. 180.
19. Zachman H. G. // Kolloid-Z. und Z. für Polymer. 1969. V. 231. № 1/2. S. 904.
20. Вологодский А. В., Лукашин А. В., Франк-Каменецкий М. Д., Аншелевич В. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1974. Т. 66. № 6. С. 2153.
21. Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 2. P. 356.
22. Ельяшевич А. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 951.
23. Дашевский В. Г. Конформационный анализ макромолекул. М., 1987. 288 с.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
23.02.88

S. Ye. Varyukhin, M. G. Zaitsev

**MONTE CARLO CALCULATION OF THE DEPENDENCE
OF CONFORMATIONAL FREE ENERGY OF POLYETHYLENE CHAINS
ON DEGREE OF STRETCHING, MOLECULAR MASS
AND TEMPERATURE**

S u m m a r y

The method of calculation of the conformational statistical sum for chains on the diamond lattice based on the Monte Carlo «point-to-point» simulation algorithm taking into account the statistical weight coefficient of a conformation is proposed. Free energy of the PE chain has been calculated in the wide range of degrees of stretching for various MM and temperatures. The analytical approximations of the free energy of the PE chain were derived being valid for all the range of degrees of stretching, MM and temperatures with accuracy 2-3%.