

УДК 541.64.539.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО ЯВЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКЕ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ¹

© 1996 г. П. Сотта, М. Депнэр, Б. Делошэ

Лаборатория физики твердого тела, Университет Южного Парижа
91405 Орсэ, Франция

Поступила в редакцию 02.02.95 г.

Спектры ЯМР ^2H эластомерных сеток, подвергнутых одноосному растяжению, имеют характерную структуру дублета, который наблюдается как для цепей, входящих в состав сетки, так и для несвязанных цепей, свободно диффундирующих внутри сетки. Наличие этого дублета может быть объяснено в рамках модели среднего поля при учете ориентационных взаимодействий между сегментами сетки. Проведено сравнение результатов, полученных данным методом, с результатами моделирования методом Монте-Карло на кубической решетке. При моделировании взаимодействия между сегментами задаются обычным образом путем запрета перекрывания сегментов. Подтверждено, что взаимодействия между сегментами в деформированной сетке вызывают их одноосную ориентацию. Это означает, что процесс переориентации каждого сегмента можно описывать как происходящий под действием одноосного поля. Показано, что описание в рамках модели среднего поля хорошо воспроизводится при моделировании. Расчет спектра ЯМР для модельной сетки дает дублет только в том случае, когда присутствуют стерические взаимодействия. Влияние разбавления сетки при моделировании учитывалось путем изменения объемной доли цепей сетки в системе. Показано, что степень одноосного упорядочения сегментов уменьшается при разбавлении системы, что согласуется как с моделью среднего поля, так и с экспериментальными результатами.

1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих исследованиях [1 - 8] изучение ориентационного упорядочения, возникающего в напряженных эластомерных сетках (преимущественно сетках полидиметилсилоксана и полибутадиена), проводилось методом ядерного магнитного резонанса на ядрах дейтерия (ЯМР ^2H). Были получены следующие основные результаты. Цепи, принадлежащие сетке, дают спектр, имеющий структуру дублета. Подобный вид спектра обусловлен переориентацией сегментов цепей вдоль оси анизотропии. Расщепление пропорционально $\lambda^2 - \lambda^{-1}$, где $\lambda = L/L_0$ – степень растяжения сетки. Спектр со структурой дублета получен также для несвязанных цепей гомополимера (химически идентичных цепям в сетке), свободно диффундирующих в сетке. В этом случае разрешение сигналов в дублете значительно выше, но расщепление сохраняется таким же. При разбавлении деформированной сетки молекулами растворителя или свободными цепями гомополимера расщепление сигналов в дублете становится более слабым. Этот эффект выражен намного сильнее в случае молекул растворителя, чем в случае молекул гомополимера.

Было показано, что дублетная структура спектра не может быть объяснена в рамках модели, не учитывающей взаимодействие между полимерными цепями, формирующими сетку [8]. В этой связи, по аналогии с теориями жидкокристаллического состояния в рассмотрение были включены близкодействующие ориентационные взаимодействия между сегментами, способствующие параллельной взаимной ориентации двух сегментов. Учет такого типа взаимодействий в рамках теории среднего поля позволяет предсказать все экспериментальные эффекты, описанные выше, поскольку ориентационные взаимодействия формируют в системе одноосное поле, направленное вдоль оси деформации [8].

Для объяснения возникновения одноосного ориентационного поля и выяснения природы ориентационных взаимодействий мы изучили методом Монте-Карло соответствующую модельную полимерную систему [9]. В качестве модели мы рассматривали полимерные цепи на кубической решетке. Узлы сетки моделировались как закрепленные концы цепей. Учитывались только взаимодействия между сегментами, обусловленные изотропным исключенным объемом. Результаты моделирования довольно хорошо согласуются с описанием в рамках теории среднего поля. В частности, при растяжении сетки действительно возникает частичное одноосное упорядо-

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

чение сегментов. Это упорядочение однозначно связано с исключенным объемом, поскольку оно исчезает при рассмотрении изолированных цепей, т.е. в отсутствие в системе межцепного исключенного объема.

Представляет интерес интервал значений объемной доли цепей сетки, в котором наблюдается обсуждаемый эффект. Сравнение этого интервала с величиной, предсказываемой в модели среднего поля, также может свидетельствовать в пользу правильности предлагаемого подхода. Действительно, как показано ниже, степень одноосного упорядочения уменьшается при разбавлении системы.

Рассматриваемая модель описана в разделе 2. Там же обсуждаются измеряемые величины, которые используются для интерпретации спектров ЯМР. Применение собственно метода Монте-Карло описано в разделе 3, а раздел 4 посвящен обсуждению результатов.

2. МОДЕЛЬ

2.1. Спектры ЯМР ^2H и распределение параметров порядка, характеризующих степень ориентированности сегментов

Как уже отмечено в [9], частотный спектр $S(\omega)$ ЯМР ^2H описывается симметризованной функцией распределения ориентаций сегментов

$$S(\omega) \sim \rho(\Delta) + \rho(-\Delta), \quad (1)$$

где

$$\Delta = \omega/v_Q = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle, \quad (2)$$

θ – угол между осью сегмента и заданным направлением (при записи спектров ЯМР это есть направление магнитного поля \mathbf{B}). Угловые скобки означают усреднение по времени молекулярных движений, более быстрых, чем характерное время статического квадрупольного взаимодействия $v_Q^{-1} \sim 10^{-5}$ с. Применимость уравнений (1) и (2) основана на предположениях, что внутрицепные движения сегментов совершаются именно в указанном режиме быстрой подвижности, векторы, соединяющие концы цепей, имеют фиксированное среднее значение [10 - 11], а величина T_2^{-1} мала в сравнении с полной шириной спектра. Очевидно, что в случае полидиметилсиликсновых сеток все указанные предположения выполняются; соответствующие экспериментальные данные приведены в [12].

2.2. Расчет функции распределения $\rho(\Delta)$

С учетом перечисленных выше условий, среднее по времени в уравнении (2) может быть рас-

считано как статистическое среднее по цепи. На кубической решетке усредненную ориентацию одного сегмента полимерной цепи можно выразить через величины f_i^+ (и, соответственно, f_i^-) – нормированные на единицу вероятности того, что сегмент ориентирован вдоль положительного (соответственно, отрицательного) направления единичного вектора \mathbf{e}_i ($i = 1, 2, 3$). Для цепи длины N , концы которой закреплены и которая помещена в одноосное поле, равновесные вероятности задаются выражением [8, 9]

$$f_i^\pm = \frac{1}{Z} \exp [\pm \mu_i + \beta \delta_{3,i}], \quad (3)$$

где Z – статистическая сумма, нормирующая вероятности, так что выполняется условие

$$\sum_{i=1}^3 (f_i^+ + f_i^-) = 1. \quad (4)$$

Множитель Лагранжа μ_i отвечает условию фиксации концов цепи:

$$(f_i^+ - f_i^-) = \frac{x_i}{N}, \quad (5)$$

где x_i ($i = 1, 2, 3$) – компоненты вектора, соединяющего концы цепи. Параметр β характеризует напряженность одноосного среднего поля. Величина параметра β определяется из условия $(f_3^+ + f_3^-) = \cos^2 \theta$, которое соответствует ориентирующему полю с квадрупольной симметрией, и углу θ между сегментом и осью анизотропии (в дальнейшем за направление приложения внешней силы принято направление оси e_3).

Усредненная ориентация одного сегмента цепи, описываемого единичным вектором \mathbf{t} , относительно заданного направления, имеющего угловые координаты Ω и ϕ и обозначенного единичным вектором \mathbf{b} (или направления магнитного поля \mathbf{B}), задается выражением (рис. 1)

$$\Delta = \left\langle \frac{3(\mathbf{t} \cdot \mathbf{b})^2 - 1}{2} \right\rangle, \quad (6)$$

которое для кубической решетки может быть записано в координатах Ω и ϕ следующим образом:

$$\Delta = \frac{1}{2} (3 [\sin^2 \Omega \sin^2 \phi (f_1^+ + f_1^-) + \sin^2 \Omega \cos^2 \phi (f_2^+ + f_2^-) + \cos^2 \Omega (f_3^+ + f_3^-)] - 1) \quad (7)$$

Если направление магнитного поля \mathbf{B} совпадает с положительным направлением оси e_3 ($\Omega = 0$), усредненную ориентацию сегмента Δ для заданной цепи можно записать следующим образом (с точностью до членов порядка N^{-2}) [9]:

$$\Delta = \frac{3}{4N^2} (2x_3^2 - x_2^2 - x_1^2) + \frac{\beta}{3} \quad (8)$$

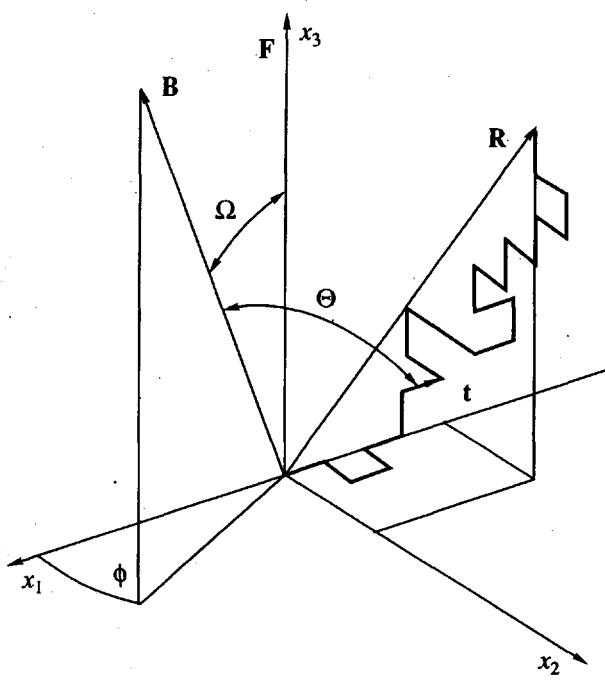


Рис. 1. Использование угловых координат для описания ориентации сегмента t относительно направления магнитного поля B . Деформация одноосного растяжения–сжатия осуществляется вдоль оси x_3 .

Далее первый член этого выражения нужно усреднить по направлению вектора, соединяющего концы цепи. Второй член суммы – это постоянный вклад, пропорциональный силе одноосного поля [8].

Обычно предполагают, что компоненты вектора между концами цепи подчиняются нормальному распределению, а деформация при растяжении в λ раз вдоль оси e_3 аффинна:

$$h(x_i) = \frac{1}{\sigma_i^2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x_i^2}{2\sigma_i^2}\right); \quad (9)$$

$$\sigma_3^2 = \lambda^2 \sigma_0^2; \quad \sigma_{1,2}^2 = \lambda^{-1} \sigma_0^2; \quad \sigma_0^2 = \langle x_i^2 \rangle_0 = \frac{N}{3}$$

Отсюда, используя также уравнение (8), можно рассчитать распределение $p(\Delta)$.

Для несвязанной цепи, свободно диффундирующими в сетке, первый член в уравнении (8) отсутствует, поэтому функция распределения является дельта функцией с пиком при $\beta/3$. Соответствующий наблюдаемый спектр должен иметь структуру дублета с расщеплением, равным расщеплению, характерному для цепей сетки. Действительно, именно такую картину наблюдали в [3].

Возникновение одноосного поля можно рассматривать как следствие близкодействующих парных ориентационных взаимодействий между

сегментами. Тогда условие самосогласованности будет

$$\beta = 3v\langle\Delta\rangle, \quad (10)$$

где v – параметр, характеризующий близкодействующие ориентационные взаимодействия, а $\langle\Delta\rangle$ – ориентация сегментов, усредненная по всей сетке. Усредненное уравнение (8) по всей сетке и используя условие самосогласованности (10), приходим к следующему уравнению для усредненной ориентации $\langle\Delta\rangle$ сегментов в системе:

$$\langle\Delta\rangle = \frac{1}{1-v} \langle\Delta_{cl}\rangle; \quad \langle\Delta_{cl}\rangle = \frac{1}{2N} (\lambda^2 - \lambda^{-1}), \quad (11)$$

где $\langle\Delta_{cl}\rangle$ обозначает среднюю ориентацию в классической гауссовой системе, т.е., при отсутствии взаимодействий между разными цепями [13].

Подставляя выражение для $\langle\Delta\rangle$ в уравнение (14), получаем

$$\Delta = \frac{3}{4N^2} (2x_3^2 - x_2^2 - x_1^2) + \frac{v}{1-v} \langle\Delta_{cl}\rangle \quad (12)$$

Возникновение одноосного ориентационного поля можно рассматривать как следствие локальных парных ориентационных взаимодействий между сегментами. При компьютерном моделировании ориентационные взаимодействия вводят в рассмотрение, используя эффект исключенного объема. Для модели кубической решетки учет ориентационных взаимодействий в рамках эффекта исключенного объема приводит к более высокой вероятности параллельной ориентации двух сегментов по сравнению с перпендикулярной, поскольку в последнем случае статистическая вероятность перекрывания двух сегментов выше.

2.3. Взаимодействия между ближайшими по цепи соседями

При введении ограничений, задаваемых исключенным объемом, два последовательных сегмента одной цепи испытывают близкодействующее взаимодействие, поскольку для них разрешены 5 возможных конфигураций, и перпендикулярная ориентация двух соседних сегментов цепи становится более вероятной (вероятность 4/5). Поскольку подобное взаимодействие между ближайшими по цепи звеньями является короткодействующим, нормальность распределения расстояний между концами цепи не нарушается, но параметры распределения изменяются. Поэтому, прежде чем сравнивать окончательную ориентацию Δ с $\langle\Delta_{cl}\rangle$ [уравнение (12)], нужно перенормировать среднюю квадратичную длину цепей. Для первичной грубой оценки этого эффекта в выражение для свободной энергии добавляют

член F_{int} , описывающий взаимодействие между ближайшими по цепи соседями [9]:

$$F_{int} = 6\gamma \sum_{s=1}^{N-1} \sum_{i=1}^3 (f_{i,s} f_{i,s+1} + f_{i,s} f_{i,s+1}^*) \quad (13)$$

Сумма по s представляет собой сумму по N сегментам одной цепи, а γ является дополнительным параметром, характеризующим интенсивность взаимодействий между ближайшими по цепи соседями. Для кубической решетки значение γ должно быть положительным. В предположении, что ориентация однородна вдоль цепи (то есть независима от s), в пределе больших N равновесные вероятности описываются следующими выражениями:

$$f_i^* = \frac{1}{Z} \exp [\mu_i + \beta \delta_{3,i} - 12\gamma f_i] \quad (14)$$

(соответственно, $f_i = \frac{1}{Z} \exp [-\mu_i + \beta \delta_{3,i} - 12\gamma f_i^*]$).

В результате уравнение (8) может быть заменено на [9]

$$\Delta = \kappa \left(\frac{3}{4N^2} (2x_3^2 - x_2^2 - x_1^2) + \frac{\beta}{3} \right), \quad (15)$$

где $\kappa = \frac{1}{1+2\gamma}$. Иной подход был предложен в работе [14]. Используя аналогию с процессом бинарной сополимеризации [15], было показано, что статистическую сумму Z для цепи со взаимодействиями между ближайшими по цепи соседями в пределе больших N можно аппроксимировать с помощью выражения для Z_0 для идеальной цепи (т.е., без учета рассматриваемых взаимодействий) как $Z = Z_0^\kappa$. В результате получается формула, аналогичная уравнению (15), вплоть до членов порядка N^{-2} . Значение $\kappa = 2/3$ [14] соответствует $\gamma = 0.25$, что превосходно согласуется со значениями $\gamma = 0.21 - 0.27$, полученными методом Монте-Карло в [9]. Поэтому в дальнейшем мы полагаем $\kappa = 2/3$.

Таким образом, условие самосогласованности $\beta = 3\kappa\langle\Delta\rangle$ приводит к выражениям

$$\langle\Delta\rangle = \frac{\kappa}{1-\kappa\gamma} \langle\Delta_{cl}\rangle \quad (16)$$

и

$$\Delta = \kappa \left(\frac{3}{4N^2} (2x_3^2 - x_2^2 - x_1^2) + \frac{\kappa\gamma}{1-\kappa\gamma} \langle\Delta_{cl}\rangle \right) \quad (17)$$

Уравнение (17) отражает тот факт, что взаимодействия между ближайшими по цепи соседями приводят к понижению усредненной ориентации сегмента. Соответственно изменяется и вклад среднего поля.

Для свободной цепи в сетке первый член в сумме отсутствует. Кроме того, для единичного свободного сегмента в сетке коэффициент в уравнении (17) равен единице. Следовательно, единичный свободный сегмент испытывает действие только одноосного поля. Поэтому мы обозначим его усредненную ориентацию как Δ_{uniax} :

$$\Delta_{uniax} = \frac{\kappa\gamma}{1-\kappa\gamma} \langle\Delta_{cl}\rangle \quad (18)$$

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Модельная сетка, растянутая в λ раз, конструируется следующим образом. N_c точек (начальные звенья N_c цепей) случайным образом распределяют по кубической решетке внутри ячейки, имеющей размеры $L_x = L_y = \lambda^{-1/2}L_0$, $L_z = \lambda L_0$. Затем генерируют координаты конечных бусинок цепи, так чтобы расстояние между конечной и начальной бусинками каждой цепи подчинялось нормальному распределению, описываемому уравнением (9).

Каждая пара генерированных таким образом узлов решетки представляет собой два закрепленных конца одной цепи. Затем генерируют контуры цепей из N узлов, соединяющие концы цепей. Объемная доля полимера равна $\Phi = N_c N/V$, где V объем ячейки. Величину Δ рассчитывают методом Монте-Карло как статистическое среднее для каждого сегмента системы, после чего получают функцию распределения $\rho(\Delta)$ [уравнение (1)].

Для генерирования различных конформаций цепи в алгоритме метода Монте-Карло использовались два вида элементарных движений звеньев: вращение участков цепи типа уголков [16] и типа ворот. Эти элементарные движения позволяют изгибам цепи перемещаться на большие расстояния вдоль цепи [17, 18]. Единичный шаг в методе Монте-Карло совершался в соответствии со следующим алгоритмом. Случайным образом выбиралась одна цепь. С вероятностью 1/2 выбирался тип движения: вращение уголка или воротцев. В выбранной цепи выбирался сегмент, для которого возможно движение заданного типа. Движение совершалось, если было удовлетворено условие исключенного объема, т.е., если узел, в который должен попасть сегмент, был свободен. Концы цепи оставались закрепленными. Использовались периодические граничные условия [19].

Первоначальный прогон системы позволил получить равновесные значения измеряемых величин. Число шагов в этом первоначальном прогоне было порядка нескольких $N_c t_N$, где t_N – конечное время релаксации для цепи длины N . Для системы из 100 цепей длины 30 сегментов t_N составляет порядка 25×10^6 единичных шагов [20, 21].

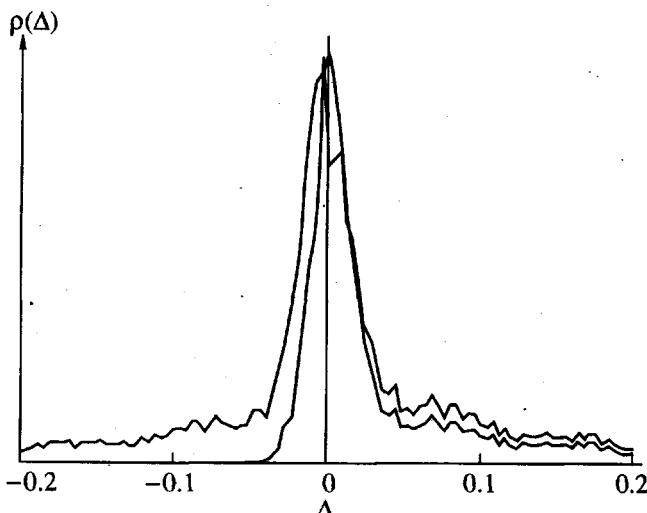


Рис. 2. Функция распределения $\rho(\Delta)$, основанная на классическом описании (т.е. в отсутствие стерических взаимодействий между цепями) для усредненной ориентации Δ сегментов цепей деформированной сетки (длина цепи $N = 48$, растяжение $\lambda = 3.66$). Верхняя кривая представляет собой симметризованное распределение $\rho(\Delta) + \rho(-\Delta)$.

Выбор значений параметров обусловлен различными требованиями. Длина цепи должна быть достаточно велика, так чтобы описание ее поведения в рамках статистической теории, описанной в разделе 2, было корректным. Число цепей также должно быть достаточно велико, чтобы можно было говорить о нормальном распределении расстояния между концами цепей. Размеры ячейки должны быть больше, чем ширина распределения вектора, соединяющего концы цепи, так как иначе на результатах скажется конечный объем системы. В то же время, система должна быть достаточно мала, чтобы можно было получить значимую по объему выборку за разумное время проведения эксперимента.

Для цепей с закрепленными концами конформационное пространство значительно меньше, чем для свободных цепей, и достаточную выборку можно получить в разумных временных пределах. Число шагов в одном прогоне обычно составляло 10^9 , в то время как усреднение осуществлялось по 10^4 конфигураций.

В моделируемой системе можно учесть как отдельно только внутримолекулярные взаимодействия между ближайшими по цепи соседями, так и внутримолекулярные стерические взаимодействия типа исключенного объема. Подчеркнем, что в рассматриваемом здесь случае различные цепи фактически не связаны в сетку; ограничением является то, что концы цепей закреплены. Действительно, в статистической модели, рассмотренной в разделе 2, учитываются только распределение

ние векторов, соединяющих закрепленные концы цепей, и взаимодействие между парами сегментов. Каждая из этих составляющих также присутствует при моделировании. В то же время наличие многофункциональных узлов (точек соединения различных цепей) вызывает дополнительные эффекты, такие как сильное влияние на ориентационное поведение сегментов вблизи узлов и увеличение числа зацеплений. В данной статье эти эффекты не обсуждаются и их влияние сведено к минимуму, так как рассматриваются только цепи с закрепленными концами.

Свободные цепи с рептационным механизмом движения также можно ввести внутрь сетки [16]. В настоящей работе рассматриваются только единичные свободные сегменты, образованные двумя соседними занятymi узлами решетки. Каждый такой сегмент можно рассматривать как мономер, химически идентичный повторяющимся звеньям цепей, образующих сетку. Рассмотрение единичных сегментов вместо свободных цепей имеет ряд преимуществ. Во-первых, отпадает необходимость в очень большой продолжительности машинного эксперимента, связанной с тем, что конформационное пространство свободных цепей очень велико. Во-вторых, становится возможным изучить непосредственное влияние одноосного поля на сегмент, исключая возмущающее влияние внутримолекулярных взаимодействий между ближайшими по цепи соседями.

Кроме перечисленных основных модельных исследований, мы рассмотрели методом машинного эксперимента также изолированные свободные цепи различной длины со взаимодействиями только между ближайшими по цепи соседями [9]. Это означает, что в рептационном механизме шаг назад становится запрещенным. Одноосное поле заданной напряженности β генерировали, приписывая различные вероятности движениям в направлениях x_1/x_2 и x_3 . Таким образом можно рассмотреть в чистом виде эффект, вызванный взаимодействиями между ближайшими по цепи соседями, а также определить параметр κ , характеризующий интенсивность взаимодействий этого типа. Рассчитанный таким образом параметр κ составил 0.65 ± 0.01 , что хорошо согласуется с величиной $2/3$, обсуждавшейся в разделе 2.3.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Усредненная ориентация сегментов цепей сетки при учете взаимодействий только между ближайшими по цепи соседями

При моделировании цепей сетки не принималось во внимание условие исключенного объема, но учитывались взаимодействия между ближайшими по цепи соседями (в рассмотренном выше приближении изолированных цепей). В этом слу-

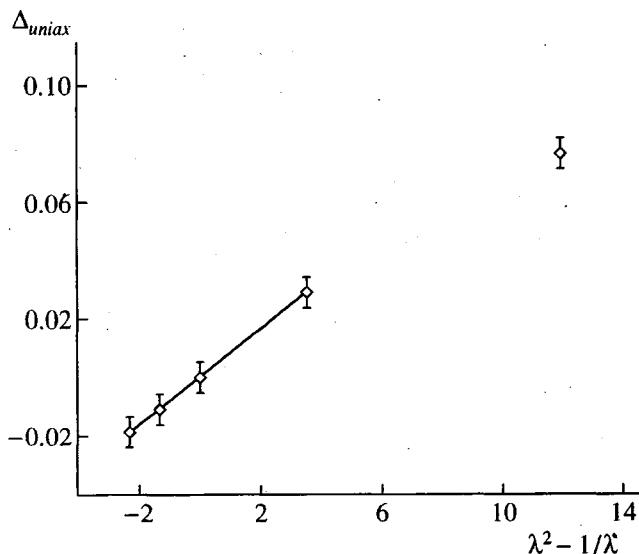


Рис. 3. Зависимость усредненной ориентации единичного свободного сегмента в сетке от $\lambda^2 - 1/\lambda$. Поскольку единичный свободный сегмент испытывает воздействие только одноосного ориентационного поля, его усредненная ориентация обозначается Δ_{uniax} .

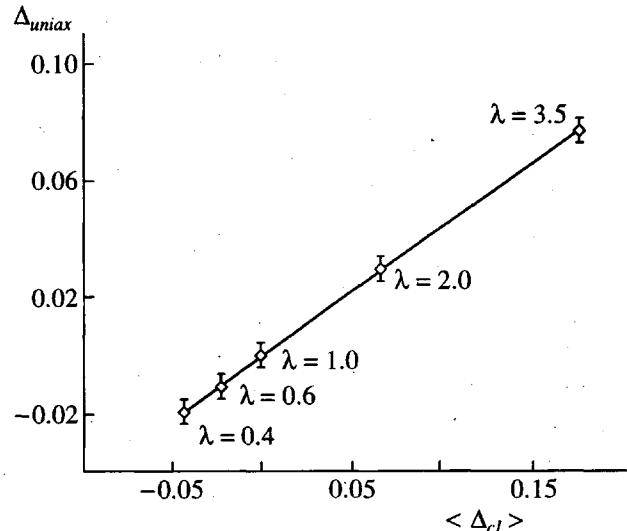


Рис. 4. Зависимость усредненной ориентации Δ_{uniax} единичного свободного сегмента в сетке от $\langle \Delta_{cl} \rangle$. $\langle \Delta_{cl} \rangle$ – средняя ориентация сегмента в сетке, состоящей из идеальных цепей [см. уравнения (11) и (18)].

чае величину параметра κ можно определить путем сравнения с уравнением (15) для $\beta = 0$, т.е. отсутствия межмолекулярных стерических взаимодействий. На рис. 2 показано окончательное распределение $\rho(\Delta)$, полученное для цепи длины $N = 48$ сегментов, растянутой в $\lambda = 3.66$ раз. Как видно, полученное распределение имеет один максимум при $\Delta = 0$, т.е. даже при сильной деформации системы дублет не наблюдается.

4.2. Усредненная ориентация свободного единичного сегмента, помещенного внутрь сетки

Свободный единичный сегмент помещают внутрь сетки при различных степенях растяжения ($\lambda = 0.4; 0.5; 1.0; 2.0; 3.5$). Для всех сегментов системы выполняется условие исключенного объема. Ячейка содержит 90 цепей из $N = 30$ сегментов каждая. Средний квадрат расстояния между концами равен 30. Объемная доля цепей сетки составляет около 0.84.

В соответствии с уравнениями (11) и (18), для свободного сегмента усредненная ориентация Δ должна быть пропорциональна $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$. Как видно из рис. 3, такая пропорциональность действительно наблюдается (за исключением очень больших деформаций $\lambda = 3.5$, лежащих за пределами области, в которой зависимость (15) линейна). Этот важный результат означает, что введение стерических взаимодействий между сегмен-

тами достаточно для того, чтобы индуцировать одноосное ориентационное упорядочение свободных сегментов и, следовательно, свободных цепей в сетке. Такой вывод согласуется с экспериментально наблюдаемым ориентационным упорядочением молекул растворителя или сегментов свободных цепей [3, 4].

Параметр v , характеризующий интенсивность стерических взаимодействий, можно оценить из наклона прямой на рис. 4, на котором приведена зависимость S_{uniax} от $\langle \Delta_{cl} \rangle$. Сопоставление с уравнением (18) позволяет, в принципе, определить значение v . Однако вывод уравнения (18) основан на усреднении по ансамблю всей сетки. При этом для всех цепей используют приближение первого порядка по x_i/N . В машинном эксперименте, рассматриваемом в настоящей работе, эти условия не выполняются. Таким образом, используя значение $\gamma = 0.25$ (или, соответственно, $\kappa = 2/3$) и принимая во внимание характерное 10% расхождение в значениях $\langle \Delta_{cl} \rangle$, найденных в результате машинного моделирования и рассчитываемых из уравнения (17), мы получаем для $\langle \Delta_{cl} \rangle$ только грубую оценку: $0.4 < v < 0.5$. Интересно отметить, что пропорциональность между Δ и $\langle \Delta_{cl} \rangle$, по-видимому, сохраняется и в нелинейной области, т.е., для $\lambda = 3.5$.

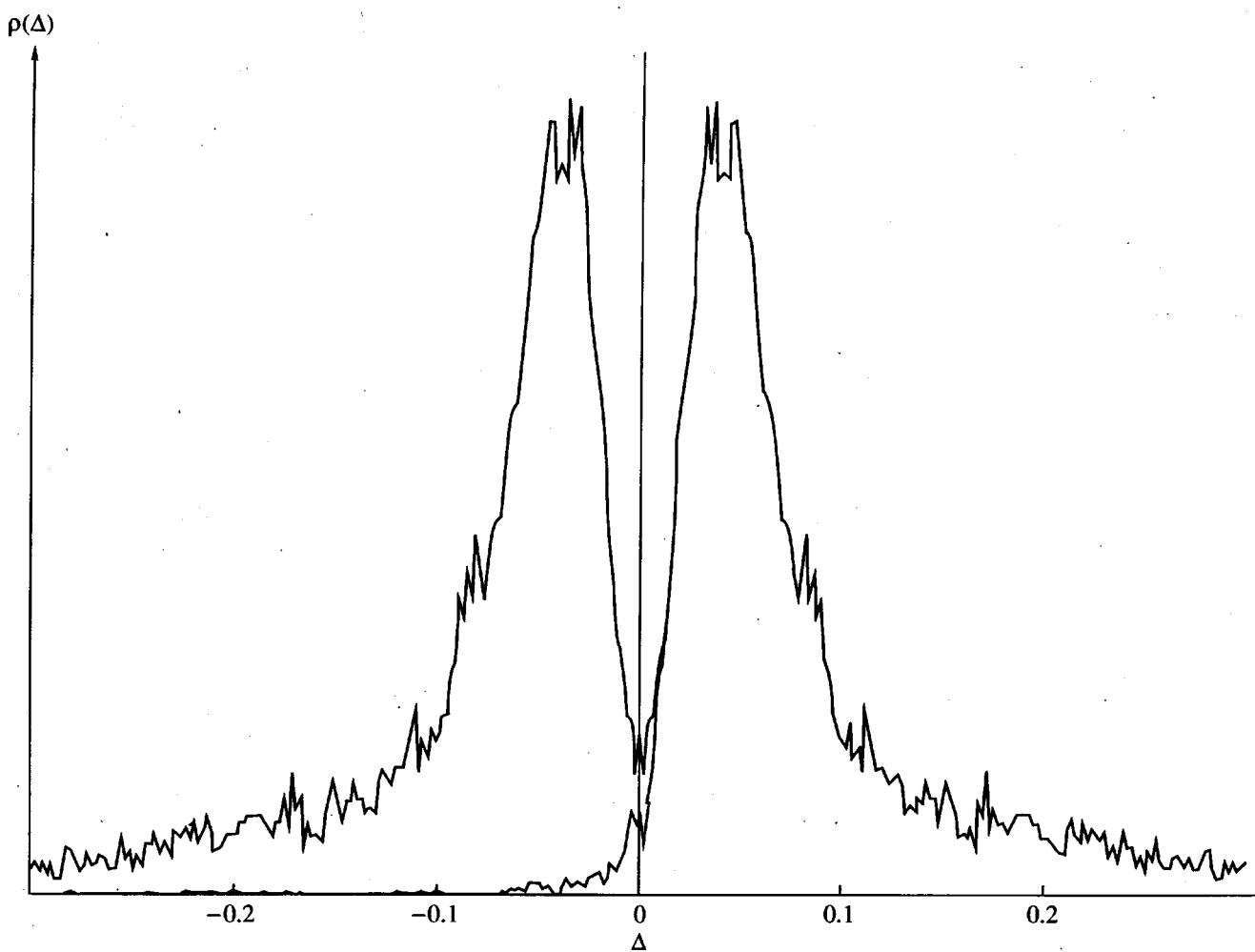


Рис. 5. Симметризованная функция распределения $\rho(\Delta) + \rho(-\Delta)$ для усредненной ориентации сегментов сетки, рассчитанная для $N = 48$ и $\lambda = 3.66$. Δ рассчитывали относительно направления x_3 . Также показано распределение $\rho(\Delta)$.

4.3. Функция распределения ориентационного параметра S

В том случае когда ищется усредненная ориентация единичного сегмента относительно произвольного направления, задаваемого угловыми координатами Ω и ϕ , результат, в соответствии с уравнением (7), имеет более сложную форму.

Однако, вклад, соответствующий одноосному упорядочению, Δ_{uniax} , т.е., ту часть, которая не зависит от координат векторов, соединяющих концы цепей, можно легко вычислить как функцию угла Ω (угла между \mathbf{B} и направлением приложения силы, т.е., e_3):

$$\Delta_{uniax} = \frac{\kappa\beta}{3} \left(\frac{3 \cos^2 \Omega - 1}{2} \right) \quad (19)$$

Как показано в разделе 2, значение Δ_{uniax} определяется положением максимума функции распределения Δ . Для того чтобы улучшить статистику, для каждого значения угла Ω окончательную функцию распределения рассчитывали с помощью уравнения (7) как сумму по различным углам ϕ . Более того, для расчета функции распределения использовали только 10 внутренних сегментов каждой цепи.

Функция распределения $\rho(\Delta)$ и симметризованное распределение $\rho(\Delta) + \rho(-\Delta)$, которое описывает частотный спектр ЯМР, приведены на рис. 5 для $N = 30$ и $\lambda = 2$. При этом Δ определяют относительно направления растяжения e_3 ($\Omega = 0$). Построенный спектр имеет четкую дублетную структуру. Как следует из уравнения (17), распределение очень похоже на то, которое было получено для изолированных цепей (рис. 2), но при этом оно смещено на величину $\Delta_S = \kappa\Delta_{uniax}$.

На рис. 6 приведена зависимость полуширины расщепления Δ_S от $(3 \cos^2 \Omega - 1)/2$ для $\lambda = 2$. Зависимость от Ω очень хорошо согласуется с уравнением (19) и с экспериментальными данными [2].

Этот рисунок иллюстрирует наличие одного избранного направления в системе, поскольку только вклад, соответствующий одноосному упорядочению, подчиняется зависимости от Ω , задаваемой уравнением (19). В частности, $\Delta_s = 0$ для угла Ω с $\cos^2 \Omega = 1/3$ (так называемого магического угла).

Из наклона зависимости на рис. 6 можно определить значение β и затем значение v ; ввиду указанных выше причин, мы получаем для v только оценку $0.39 < v < 0.55$. Этот результат находится в хорошем согласии с результатами, описанными в разделе 4.2. Величина v , равная единице, соответствует спонтанной ориентации в системе. Приведенное значение v не мало по сравнению с единицей, хотя рассматриваемые здесь системы никоим образом не являются нематическими полимерными системами. Отсюда следует, что рассматриваемые здесь стерические взаимодействия приводят к довольно значительному повышению степени ориентационной упорядоченности. Заметим, что похожие величины были получены из экспериментальных данных [1, 8].

4.4. Взаимосвязь величины полуширины расщепления и объемной доли цепей полимера

Для объемной доли цепей полимера (Φ) условие самосогласованности [уравнение (10)] можно записать следующим образом:

$$\beta = 3v_0\Phi\langle\Delta\rangle, \quad (20)$$

где v_0 – значение параметра взаимодействия получено путем экстраполяции к $\Phi = 1$. Проведя замену параметра взаимодействия v в уравнении (17) на Φv_0 , получим для цепей в сетке следующее выражение, описывающее зависимость полуширины расщепления Δ_s от Φ :

$$\Delta_s = \frac{\kappa^2 v_0 \Phi}{1 - \kappa v_0 \Phi} \langle\Delta_{cl}\rangle \quad (21)$$

Спектры рассчитывали для заданного значения растяжения ($\lambda = 3.66$), заданного размера ячейки (10, 10, 70), фиксированной длины цепи $N = 48$ и заданного распределения векторов, соединяющих концы цепей. При этом расчеты проводили для различного числа цепей, т.е., для различных значений объемной доли Φ , которую варьировали от $\Phi = 0$ (изолированные цепи) до $\Phi = 0.84$ (120 цепей в ячейке). На рис. 7 приведена зависимость величины полуширины расщепления Δ_s , измеренной в максимуме функции распределения $p(\Delta)$, от Φ . Эффект среднего поля, вызывающего ненулевое расщепление, сохраняется даже для довольно малых значений объемной доли полимера, хотя, конечно, разрешение спектров в этом случае весьма низкое. Описываемое ухудшение разрешения согласуется с поведением, наблюдаемым в эксперименте [4]. Заметим, что в

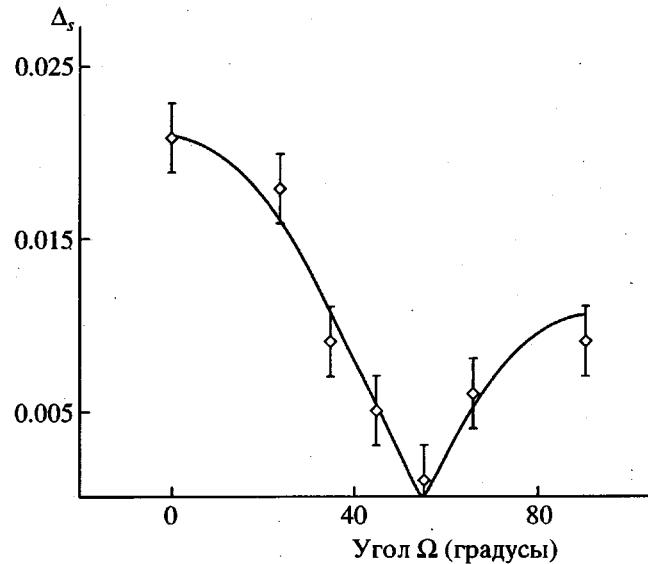


Рис. 6. Зависимость величины полуширины расщепления Δ_s для сегментов сетки от $(3\cos^2\Omega - 1)/2$ для $\lambda = 2$. Для каждого значения угла Ω ориентацию рассчитывали относительно направления, образующего угол Ω с осью деформации x_3 . Большие доверительные интервалы обусловлены тем, что Δ_s определяли из плохо разрешенных функций распределения $p(\Delta)$ (см. рис. 5).

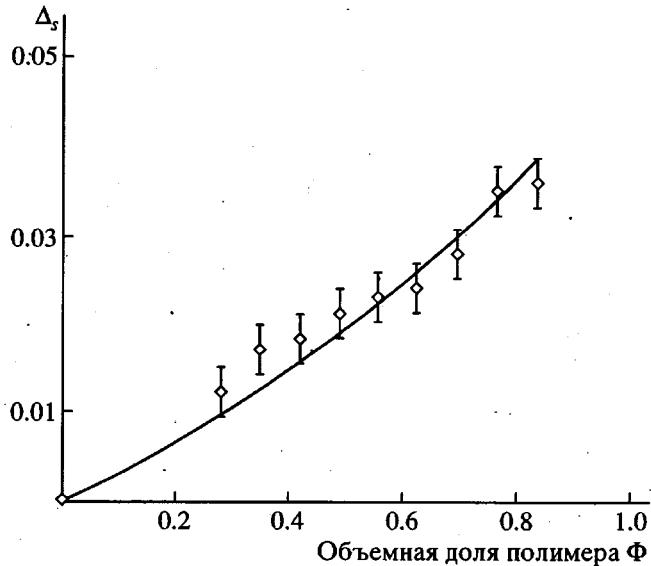


Рис. 7. Зависимость величины полуширины расщепления Δ_s от объемной доли полимера Φ ($N = 48$, $\lambda = 3.66$). Кривая соответствует уравнению (21) с $v_0 = 0.6$.

нашем случае разбавление не влияет на вид распределения векторов, соединяющих концы цепей. Таким образом, наблюдаемое изменение величины расщепления связано исключительно с

влиянием взаимодействий. На рис. 7 проведено сравнение полученных результатов с кривой, описываемой уравнением (21) при значении $v_0 = 0.6$. Эта величина хорошо согласуется со значениями приведенными в разделах 4.2 и 4.3.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с помощью математического моделирования методом Монте-Карло на кубической решетке объяснена дублетная структура спектра ЯМР ^2H , наблюдаемая как для свободных цепей так и для цепей, принадлежащих деформированной полимерной сетке. Обнаружено, что стерические взаимодействия между сегментами цепей достаточны для того, чтобы вызвать возникновение одноосного ориентационного поля. В результате возникает одноосное ориентационное упорядочение сегментов цепей сетки, которое порождает дублетную структуру спектра ЯМР ^2H , а также одноосное ориентационное упорядочение свободных сегментов в модельной сетке; что также приводит к дублетной структуре для свободных цепей (в последнем случае разрешения спектра значительно выше, но величина расщепления сохраняется неизменной).

Результаты математического моделирования дают согласованную картину локальных взаимодействий, ответственных за ориентационное поведение сегментов цепей. Эти результаты согласуются с описанием в рамках теории среднего поля, которое также проанализировано в настоящей работе. В частности, обнаружено, что взаимодействия между сегментами ослабеваются при разбавлении сетки, что также удовлетворительно описывается в рамках теории среднего поля. Заметим, что недавно был предложен аналитический подход, который позволил изучить экранирование изотропных стерических взаимодействий в сетках [22]. Однако, в цитируемой работе не была предсказана зависимость величины расщепления от объемной доли полимерной сетки, которая получена в настоящей работе. Также, на одноосный характер ориентационного упорядочения указывали авторы работы [23], в которой использовался метод молекулярной динамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deloche B., Samulski E.T. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 575.
2. Deloche B., Beltzung M., Herz J. // J. Phys. Lett. 1982. V. 43. P. 1763.
3. Sotta P., Deloche B., Herz J., Lapp A., Durand D., Rabadeux J.C. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2769.
4. Sotta P., Deloche B., Herz J. // Polymer. 1988. V. 29. P. 1171.
5. Gronskii W., Stadler M., Jacobi M. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 741.
6. Jacobi M., Stadler M., Gronski W. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2887.
7. Litvinov V., Spiess H.W. // Makromol. Chemie. 1992. V. 193. P. 1181.
8. Sotta P., Deloche B. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 1999.
9. Depner M., Deloche B., Sotta P. // Macromolecules. 1994. V. 37. P. 5192.
10. Cohen-Addad J.P., Dupeyre R. // Polymer. 1983. V. 24. P. 400.
11. Samulski E.T. // Polymer. 1985. V. 26. P. 177.
12. Sotta P., Deloche B. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 4591.
13. Treloar L.R.G. // The Physics of Rubber Elasticity, Clarendon Press, Oxford, 1975.
14. Tanaka T., Allen G. // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 426.
15. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 199.
16. Kremer K., Binder K. // Comput. Phys. Rep. 1988. V. 7. P. 259.
17. Reiter J., Edling T., Pakula T. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 837.
18. Reiter J. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 3811.
19. Binder K. // Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
20. Chakrabarti A., Toral R. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 2016.
21. Gurler M.T., Crabb C.C., Dahlin D.M., Kovac J. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 398.
22. Brereton M.G. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 1152.
23. Gao J., Weiner J.H. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 1519.

Monte Carlo Simulations of the Orientational Order in a Strained Polymer Network

P. Sotta, M. Depner, B. Deloche

*Laboratoire de Physique des Solides (CNRS-LA0002),
Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France*

Abstract – Deuterium nuclear magnetic resonance experiments performed in rubber networks under uniaxial stress display a characteristic doublet structure, both for network chains and for free chains diffusing into the network. This doublet structure can be explained in a mean-field model by introducing orientational segmental interactions in the network system. Monte Carlo simulations on a cubic lattice are performed and compared to the model. Segmental interactions are simply introduced into the simulations by applying the condition of mutually avoiding chain segments. It is confirmed that the segmental interactions induce a uniaxial orientation in stretched networks, which means that each segment shows orientational behavior as being under the influence of a uniaxial field. The mean-field description is shown to be well reproduced by the simulations. The calculation of the nuclear magnetic resonance spectrum for the model network in the simulation gives a doublet structure only for the case where steric interactions are present. The effect of network dilution is studied in the simulations by varying the volume fraction in the system. It is shown that the uniaxial segmental orientation decreases when the system is diluted, which is in accordance with the mean-field model as well as with experimental observations.