

高聚物亚浓溶液区标度律的蒙特卡洛模拟*

赵得禄

黄 昀

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码: 100080) (北京大学物理系,北京,邮政编码: 100871)

摘 要

利用蒙特卡洛模拟方法对线形链和星形链在亚浓溶液区的标度律作了验证与讨论. 我们的计算结果证明线形链渗透压 Π 与体积分数 Φ 在亚浓溶液区的标度规律是与德热纳的理论结果相一致的. 同时还证明了星形链在亚浓溶液区具有与线形链相同的标度行为.

关键词 星形链、构象熵、标度律

在聚合物溶液理论中,点阵模型受到了广泛的应用. Flory 很早以前就以它为基础,建立了溶液的热力学理论^[1]. 后来 Gennes 提出了标度理论,应用到聚合物亚浓溶液时取得了许多重要的结果^[2]. 利用 Monte Carlo 方法在点阵模型上进行模拟计算,可以对标度理论的许多结论进行验证. 虽然文献中已有过许多工作是采用多链体系模型对聚合物亚浓溶液进行模拟^[3-6],但是这些模拟大多数都局限于计算均方末端距 h^2 和均方回转半径 R^2 等分子尺寸. 原因在于没有找到一个方便的计算构象熵的方法. 后来 Meirovitch 在一系列文章里介绍了一种“扫描”方法^[7,8], Ottinger^[9] 利用这一方法对聚合物亚浓溶液自由能标度定律进行了非常初步的模拟验证. 近年来我们建立了一种简便的计算构象熵的方法^[10],使得这个验证成为了可能. 本文将利用构象计数法对线形和星形大分子链的构象熵进行计算,并将计算结果和德热纳的标度理论进行比较和讨论.

计 算 方 法

在三维简立方点阵上采用无规自避行走(SAW)模型来考虑一个多链体系. 为了能有效地模拟亚浓溶液的受限行为,我们在点阵上使用了常规的周期边界条件^[3,4]. 假定简立方点阵的边长为 L (边长定义为边上的点的数目),那么它的体积为 $V=L^3$ (即立方体中点的数目). 如果在这个体积中存在着 N 个长度为 n 的大分子链(链长也定义为链上点的数目),则可以利用下面定义的体积分数 Φ 来表征高分子溶液的浓度:

$$\Phi = nN/L^3 \quad (1)$$

模拟计算中一个非常重要的问题在于浓度背景如何选择. 我们认为,只能选用第 N 条链作为样本链,具体计算出第 N 条链的构熵、均方末端距 h^2 和均方回转半径 R^2 等数据,而把其它的 $N-1$ 条链看成是一种浓度背景. 如果将所有的 N 条链都作为样本链,则在进行

* 1991年8月6日收到,得到国家自然科学基金和分子物理开放实验室资助

统计平均时需要在每个数据前面加上的 Rosenbluth-Rosenbluth^[1]统计权重因子会发生很大的、数量级上的分散. 从而使得个别的数据在最后的結果中占有特别大的权重, 这样就容易引起较大的偏差. 在只用第 N 条链作为样本链时, 不仅也能合理地反映出亚浓溶液区高分子链的形态特征, 而且还提高了数据的质量. 同时在计算每个样本链的时候, 还要将它们的背景情况不断进行更换, 让浓度背景是随机的. 这样才能保证计算出的样本链的数据具有统计独立性和随机性. 我们利用构象计数法计算了高分子线形链和星形链的单链和多链体系的构象熵. 计算在 IBM-PC 微型机和 VAX 大型计算机上进行, 相同的条件下一一般都取 3000 个样本链来进行平均. 在求统计平均时我们采用了传统的 Rosenbluth-Rosenbluth 方法. 除了构象熵以外, 还对高分子线团的特征尺度进行了计算.

高分子线形链模拟的结果

为了模拟亚浓溶液, 我们采用了多链体系作为对象来研究高分子链的形态特征. 从理论上来说, 显然多链体系的链数 N 愈大愈好. 但是这样做会大大增加计算时间, 因为计算时间几乎和链数的平方成正比. 因此我们希望知道应该选用多少条链的体系就能反映多链体系的行为, 由它计算出的数据就已经具有足够好的精确度. 有了这个判据就不必盲目地增加链的条数以致于造成计算时间的浪费. 为此我们计算了链长 $n=40$ 和 $n=60$ 的线形链在总链数 $N=1, 4, 8, 20$ 四种情况下的构象熵和特征尺度, 这些结果分别列于表 1, 表 2 和图 1 上.

Tab. 1 Results for the chain length $n=40$

Chain number	Side length of cubic	Volume fraction	Conformational entropy per chain	Mean square end-to-end distance	Mean square gyration radius
N	L	ϕ	Schain	h^2	R^2
1	4	0.625	51.98	60.46	10.12
1	6	0.185	59.83	73.07	11.93
1	7	0.117	60.58	78.64	12.24
1	10	0.040	60.89	87.67	13.64
4	7	0.466	50.16	59.15	9.83
4	9	0.219	57.33	70.26	12.37
4	12	0.093	59.73	83.88	13.49
4	18	0.027	60.75	86.55	13.71
8	9	0.439	50.20	60.68	10.03
8	10	0.320	54.61	67.54	11.09
8	14	0.117	59.28	80.33	12.76
8	18	0.055	60.18	86.49	13.55
20	11	0.600	44.49	58.27	8.96
20	12	0.463	50.13	64.97	9.72
20	14	0.292	55.55	74.75	11.30
20	18	0.137	58.92	83.25	13.01

Tab. 2 Results for the chain length $n=60$

Chain number	Side length of cubic	Volume fraction	Conformational entropy per chain	Mean square end-to-end distance	Mean square gyration radius
N	L	Φ	Schain	\bar{h}^2	R^2
4	7	0.700	60.82	88.5	13.78
4	9	0.329	82.40	101.5	16.89
4	10	0.240	85.69	113.7	17.91
4	12	0.139	88.90	126.6	20.12
4	20	0.030	91.53	139.3	22.55
6	8	0.703	60.63	92.7	14.61
6	9	0.494	74.42	100.1	16.10
6	10	0.360	81.00	100.4	17.63
6	12	0.208	86.66	131.0	19.61
6	16	0.131	88.93	140.1	20.66
6	20	0.045	91.28	150.1	21.95

图1绘出了链长 $n=40$ 的线形链在链数 $N=1, 4, 8, 20$ 的体系中每链平均的构象熵 S 对体积分数 Φ 的依赖性曲线. 从图上可以清楚地看到, 除了单链体系的数据明显偏高以外, 其余 $N=4, 8$ 和 20 三个多链体系的数据几乎完全重合在一起, 这说明了本方法计算的链构象熵的数据当 N 增加时很快地收敛到它在该体积分数下的应有值. 这表明我们采用 $N=4-20$ 作为多链体系来计算已经保证了足够的精确度. 我们也注意到在国外的文献报道中^[9,12], 他们在模拟亚浓溶液的多链体系的链数时都达到了 $N \sim 60-100$, 这说明需要的计算时间要比我们的长得多. 我们的工作能够达到这样好的效果, 其原因在于一方面我们的计算方法有较高的精确度, 另一方面是由于我们的构象计数法能很好地保证每个样本链及其背景的随机性.

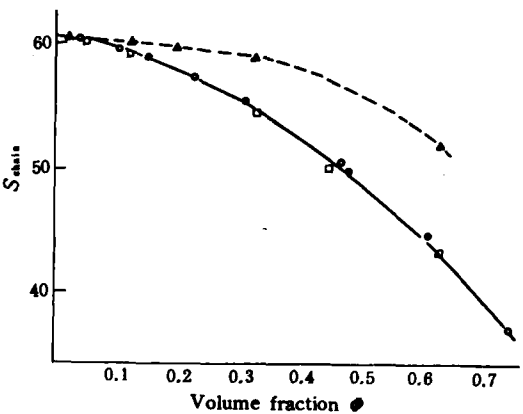


Fig. 1 Conformational entropy per chain vs. volume fraction for manychain systems

symbol	chain number in the system
	N
▲	1;
○	4;
□	8;
●	20

无热亚浓溶液标度定律的验证

由于我们采用的是没有考虑链段间相互作用的无规自避行走模型,因此模拟的是无热情况. 在无热亚浓溶液中自由能 F 和熵 S 的关系很简单: $F = -TS$, 即自由能仅仅是绝对温度 T 和构象熵 S 的乘积. 这给验证工作带来了很大的方便. 在高聚物亚浓溶液中渗透压 Π 服从标度规律, 它的标度形式可写为^[2,13]:

$$\Pi = \text{const} \Phi^{2.25} \quad (2)$$

而渗透压函数 Π 和溶液的自由能密度的关系为:

$$\Pi = \Phi^2 \frac{\partial (f/\Phi)}{\partial \Phi} \quad (3)$$

在无热情况下这个方程可以直接对 Φ 积分得到:

$$F = C\Phi + \text{const} \Phi^{2.25} \quad (4)$$

这里的 C 是积分常数. 显然量 $F - C\Phi$ 也表现出和渗透压函数 Π 具有同样指数的标度定律. 下面要求出常数 C 的数值. 由(4)式可见, 当 $\Phi \rightarrow 0$ 时, 必有

$$F \rightarrow C\Phi \quad (5)$$

也就是说 C 应该是稀溶液中自由能密度 F 和聚合物体积分数 Φ 的比例系数. 这个数值我们可以从模拟计算的数据中得到. 溶液的自由能密度 F 在点阵模型中应该是每个格点平均占有的自由能. 但是我们所给的计算结果是每条链平均占有的无热自由能 $F_{\text{chain}} = -TS_{\text{chain}}$. 由于每条链占有 n 个格点 (n 为链长), 而聚合物链在溶液中占有的体积分数为 Φ , 所以

$$F = -\frac{\Phi}{n} F_{\text{chain}} = \frac{\Phi}{n} t S_{\text{chain}} \quad (6)$$

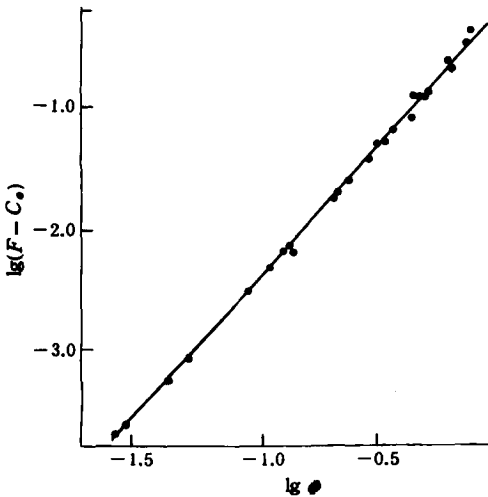


Fig. 2 log-log plots of $F - C\Phi$ vs. volume fraction for linear chains in the athermal semidilute region'

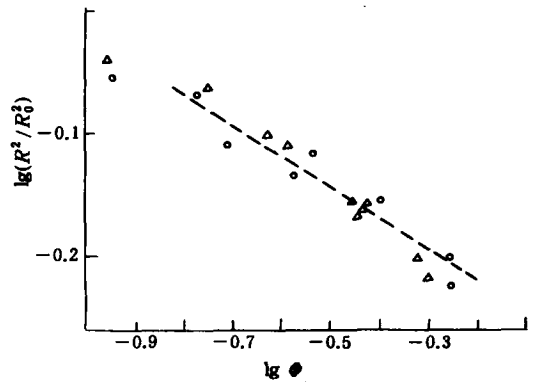


Fig. 3 log-log plots of mean gyration radius vs. volume fraction for linear chains

symbol	chain length
△	40
○	60

当 $\Phi \rightarrow 0$ 时对比(5)式和(6)式便有:

$$C = -\frac{1}{n} S_{\text{chain}} \quad (7)$$

在(7)式中我们是以 T 作为单位来写出的. 在表1和表2中给出了计算常数 C 所需要的数据. 求出 C 的数值以后, 再将 $F-C\Phi$ 对 Φ 进行双对数作图, 按标度律应该获得一条斜率为 2.25 的直线. 图(2)给出了链长 $n=40$ 和 $n=60$ 时线性链的 $F-C\Phi$ 对 Φ 的双对数图. 从图上可以看出, 这些数据确实形成了一条很好的直线, 相关系数达到了 0.999. 这说明, 在聚合物体积分数从 0.027 到 0.741 的很大的浓度范围内(亚浓溶液的范围包含在其中), 模拟计算结果表明, 渗透压很好地服从标度定律. 我们得到的标度指数为 2.32, 比公式(4)中的数值 2.25 略大. 上述的结果清楚地显示出两种不同的链长 40 和 60 的数据完全落到了同一条直线上, 以至于在图(2)中没有必要将它们加以区别. 换句话说, 我们的结果也支持了渗透压标度定律与链长无关的结论^[2,14].

上面谈到我们得到的标度指数为 2.32, 明显高于理论的结果 2.25. 但我们计算出的构象熵数据具有很好的精确度, 所以我们认为这个差别一定是其它的原因所造成的. 我们注意到, 在文献[2,13]中推导渗透压 Π 的标度指数时, 用到了大分子链无扰回转半径 R 和链长 n 的关系为:

$$R \sim n^{\nu}, \nu = 0.6 \quad (8)$$

但利用空间重整化群理论^[14]分析得到的准确数据为 $\nu=0.588$. 如果我们将这个数据代入到式(2)中, 就可得到渗透压 Π 的标度指数为 2.31, 与我们得到的数值 2.32 非常接近. 从我们的模拟结果也可以看出重整化群理论对 ν 指数的计算要比平均场的计算更精确. 我们的结果也是对重整化群理论的计算结果的一个有力支持. 对标度指数做出如此精确的验证是文献中用其它计算方法所未曾达到过的.

除了对渗透压的标度律进行验证外, 我们也对大分子链特征长度的标度律进行了计算.

按照德热纳的标度理论, 聚合物亚浓溶液中均方回转半径 R^2 和均方末端距 h^2 的标度定律为:

$$\begin{aligned} R^2 &\sim \Phi^{-1/4} \\ h^2 &\sim \Phi^{-1/4} \end{aligned} \quad (9)$$

我们将 R^2/R_0^2 (其中 R_0^2 为稀溶液中的均方回转半径) 对 Φ 进行了双对数作图, 图(3)中的虚线是代表(9)式的标度律. 从我们的结果来看, 尽管数据比较分散, 没有熵数据那样完全落在直线上. 但从定性上看还是可以认为是符合标度规律的. 误差的来源还需要我们进一步探讨.

对星形链模拟的计算结果和讨论

由于数学上的困难, 星形无规自避行走链的构象熵是很难求解的. 但是我们的模拟方法却能够得到很好的数据. 表3列出了线性链和星形链在单链体系时计算结果以互相比较. 表4和表5分别给出了四支化和六支化的星形链的计算结果, 其中星形链的链长指的是整个分子的总长度(仍然以它占据的格子空间的点的数目计算).

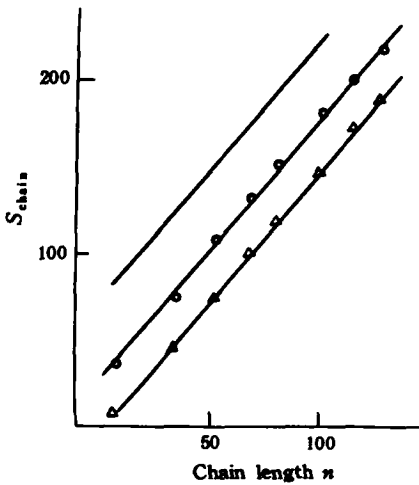


Fig. 4 Conformational entropy versus chain length for linear and starlike chains

根据这些结果我们首先给出了四支化和六支化星形链构象熵 S 和链长度 n 的双对数作图,如图(4)所示.在图上也同时绘出了线形链构象熵 S 和链长 n 的关系作为比较.从图上可明显看到,这三者形成了彼此平行的三条直线.这个结果表明在我们所计算的链长数据范围内,处于简立方点阵上的四支化和六支化星形链的构象熵和链长的关系同样遵守自相似的标度律,且与线形链具有相同的标度指数.截距的不同只反映它们具有不同的幂前因子.

但是令人更感兴趣的还在于利用星形链的数据来验证亚浓溶液渗透压函数 Π 的标度定律.我们把列于表4和表5中的数据,按照与线性链相同的理论方法用 $F-C\Phi$ 对 Φ 的函数关系作成双对数图(见图5).为了能与线形链作比较,同时还把线形链的数据也显示于同一图上.由图5我们看到,四支化,六支化星形链和线形链的数据竟然非常好的形成了一条直线,这又一次证明星形链和线形链服从相同的标度律.渗透压 Π 与构象熵 S 不同的一点是它不仅标度指数相同,而且幂前因子也相同.这一结果是我们首先作出的,目前还没有在其他的文献中看到.我们的这一结论不

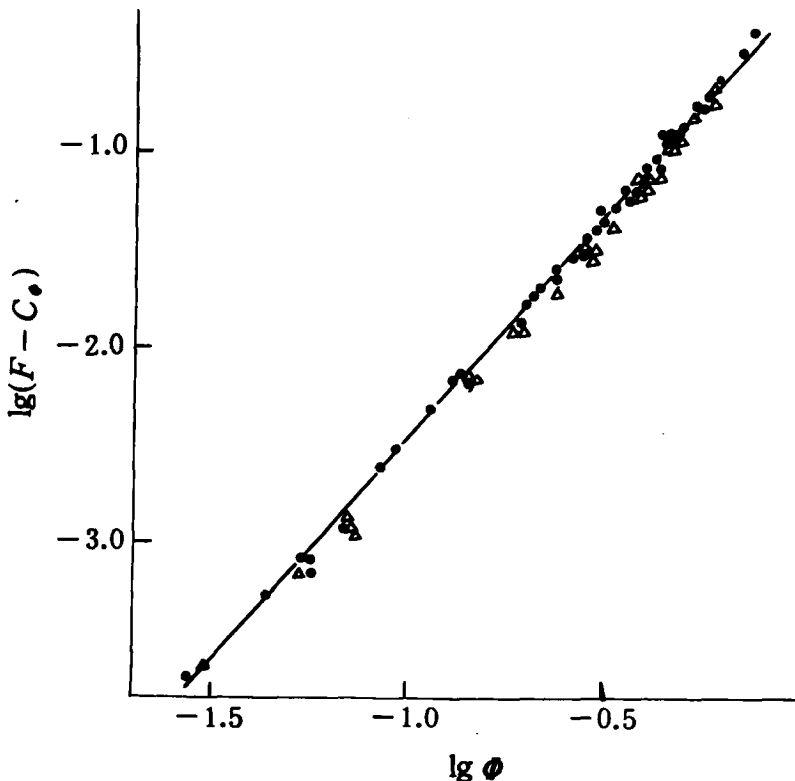


Fig. 5 lg plots of $F-C\Phi$ vs. volume fraction for linear and starlike chains

但进一步说明了标度定律的普适特性,同时还为今后开展对星形链的研究找到了一种可以借鉴的方法.由于我们的计算方法能够准确地模拟出在不同浓度下大分子链构象熵的变化,因而能很好地验证无热亚浓溶液的标度定律.总之我们的工作具有一定的理论和实际意义.在这个基础上我们将进一步探讨有相互作用时高聚物的各种热力学性质.

Tab. 3 Results for the mean square gyration radius and the entropy of linear and starlike monochain

Chain length n	R^2			S_{chain}		
	linear	4- starlike	6- starlike	linear	4- starlike	6- starlike
25	8.16	4.88	3.50	37.80	36.37	33.30
37	12.97	7.84	5.66	56.35	54.90	51.40
49	18.08	11.03	7.49	74.80	73.30	69.52
61	23.43	14.67	10.20	93.54	92.00	87.90
73	28.97	18.51	12.68	112.17	110.43	106.22
97	40.55	26.03	17.26	159.07	147.12	142.90
121	52.68	32.00	23.10	186.38	184.26	180.16
145	65.25	39.04	27.90	223.40	221.20	216.92

Tab. 4 Results for the manychain system of 4-starlike chain

Chain length n	Chain number N	Side length of the cubic L	Volume fraction ϕ	Conformational entropy per chain S_{chain}
25	4	12	0.058	36.01
25	4	8	0.195	34.62
25	8	9	0.274	33.60
25	8	8	0.391	31.89
37	4	12	0.086	53.80
37	4	9	0.203	51.77
37	8	9	0.406	47.15
37	8	8	0.578	41.97
49	4	15	0.058	72.70
49	4	9	0.269	68.90
49	8	10	0.392	64.96
49	8	9	0.538	57.30
61	4	15	0.072	91.00
61	4	12	0.141	88.76
61	8	11	0.367	81.93
61	8	10	0.488	76.90

Tab. 5 Results for the manychain system of 6-starlike chain

Chain length	Chain number	Side length of the cubic	Volume fraction	Conformational entropy per chain
n	N	L	ϕ	S_{chain}
25	4	11	0.075	32.94
25	4	8	0.195	31.61
25	8	8	0.391	29.08
25	8	7	0.583	23.71
37	4	14	0.054	50.91
37	4	10	0.148	49.70
37	8	10	0.296	47.39
37	8	9	0.406	44.73
49	4	14	0.071	68.57
49	4	10	0.196	66.48
49	8	10	0.392	61.66
49	8	9	0.538	54.70
61	4	15	0.072	86.90
61	4	10	0.244	82.92
61	8	15	0.145	85.02
61	8	11	0.367	77.84

致谢 在工作中同“高分子凝聚态物理的基本问题研究”小组的同志们进行过许多有益的讨论,作者在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953
- [2] de Gennes, P.-G., Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979
- [3] Roovers J. E., Hadjichristidis, N., Fetters, L. J., *Macromolecules*, 1983, 16, 214
- [4] Huber K., Burchard W. Fetters L. J., *Macromolecules*, 1984, 17, 541
- [5] Birshein T. M., Zhulina E. B., *Polymer*, 1984, 24, 1543
- [6] Vlahos C. H., Kosmos M. K., *Polymer*, 1984, 25, 1607
- [7] Meirovitch H., *Macromolecules*, 1983, 16, 249, 1628
- [8] Meirovitch H., *Macromolecules*, 1985, 18, 563, 570
- [9] Ottinger H. C., *Macromolecules*, 1985, 18, 93
- [10] 赵得禄、黄 昀, 高分子学报 1989, 3, 310.
- [11] Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W., *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 256
- [12] Curro J. G., *J. Mocrromol. Sci. --Phys.*, 1980, B18, 343.
- [13] des Cloiseaux J., *J. Phys. (Paris)*, 1975, 36, 281.
- [14] Le Guillon J. C., Zinn-Justin J., *Phys. Rev.*, 1980, B21, 3975.

THE SCALING LAW OF POLYMER IN SEMIDILUTE SOLUTION BY MONTE CARLO SIMULATION

ZHAO Delu

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080*)

HUANG Yun

(*Physical Department, Peking University, Beijing, Post code: 100871*)

ABSTRACT

In this paper the scaling law of linear and starlike polymer conformations in semidilute solution has been verified by Monte Carlo simulation method. Our results indicated that the scaling law of the osmotic pressure Π of polymer solution is agreement of the theory predicted by de Gennes. Furthermore, it has been obtained that the scaling behaviours of a starlike polymer are as same as a linear polymer chain.

Key words Star polymer, Conformational entropy, Scaling law